

München. 1960

Abbaureaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen

von

ROLAND R. WÄGERLE

München 1960

ABBAUREAKTIONEN KETTENFÖRMIGER
SCHWEFELVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Roland R. Wägerle

aus

München

April 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t
2. Prof. Dr.-Ing. Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Nov. 1960

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1958 bis März 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.Doiz. Dr. Max S c h m i d t

möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit großzügig gewährte Unterstützung und für seine zahlreichen Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Danken möchte ich auch

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. Egon W i b e r g

für die während der Arbeit mir zur Verfügung gestellten Institutsmittel.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
I. <u>Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen</u>	2
1) <u>Bisheriger Kenntnisstand</u>	2
a) Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren.....	2
b) Sulfitabbau der Sulfan-monosulfonsäuren.....	2
c) Sulfitabbau der Sulfane.....	3
d) Sulfitabbau des elementaren Schwefels.....	4
2) <u>Cyanidabbau von Schwefelketten</u>	5
3) <u>Nitritabbau von Schwefelketten</u>	6
II. <u>Abbau von Schwefelketten mit Natriumphosphit</u>	9
1) <u>Phosphitabbau des elementaren Schwefels</u>	9
a) Theoretische Deutung.....	9
b) Darstellung von tertiärem und sekundärem Natriummonothiophosphat.....	11
c) Qualitative Untersuchungen in organisch- wässrigem Medium.....	12
d) Qualitative Untersuchungen in homogener organisch-wässriger Lösung.....	13
e) Deutung der Ergebnisse.....	14
III. <u>Abbau von Schwefelketten mit Natriumarsenit</u>	17
1) <u>Arsenitabbau des elementaren Schwefels</u>	17
a) Theoretische Deutung.....	17
b) Literatur und Allgemeines.....	18
c) Darstellung von Natriummonothioarsenat.....	20
d) Arsenitabbau in homogener organisch-wässriger Phase.....	22
e) Arsenitabbau in organisch-wässriger Lösung.....	24
f) Arsenitabbau in wässriger Lösung.....	25

	Seite
2) <u>Arsenitabbau von Sulfanen</u>	28
a) Theoretische Überlegungen zum Arsenitabbau von Sulfanen.....	28
b) Qualitative Untersuchungen.....	28
c) Quantitative Untersuchungen des Arsenitabbaus von Sulfanen.....	29
3) <u>Arsenitabbau von Thiosulfat</u>	31
a) Theoretische Überlegungen.....	31
b) Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Natriumarsenit.....	32
c) Analysenmethode zur Bestimmung von Natriumsulfit und Natriummonothioarsenat nebeneinander.....	32
d) Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumarsenit und Natriumthiosulfat.....	33
e) Quantitative Untersuchung mit Arsenitunterschluß..	34
f) Quantitative Untersuchung mit Arsenitüberschuß..	34
g) Einwirkung von Natriumarsenit auf Thiosulfate in saurer Lösung.....	35
4) <u>Arsenitabbau der Sulfan-disulfonsäuren bzw. der Polythionate</u>	37
a) Theoretische Überlegungen zum Arsenitabbau der Sulfan-disulfonsäuren bzw. der Polythionate.....	39
b) Quantitative Untersuchungen.....	40
IV. <u>Abbau von Schwefelketten mit Natriumantimonit</u>	43
V. <u>Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalichloraten auf Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül</u>	44
VI. <u>Reaktionen von Schwefelketten mit Carbanionen</u>	46
1) Literatur und Allgemeines.....	46
2) Theoretische Deutung des Abbaus von Diphenyltetrasulfid mit Phenylmagnesiumbromid.....	49
3) Qualitative Untersuchung.....	50

	Seite
4) Analysenverfahren zur Bestimmung von Diphenylsulfid und Thiophenol nebeneinander.....	50
5) Quantitative Untersuchung.....	53
6) Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Phenyllithium....	54
a) Theoretische Deutung.....!	54
b) Quantitative Untersuchung.....	55
VII. <u>Elementarer Schwefel und Carbanionen</u>	56
1) Deutung der Reaktion von elementarem Schwefel mit Grignardverbindungen.....	57
2) Umsetzung von Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid im Molverhältnis 8:1.....	59
VIII. <u>Allgemeines zum Abbau von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien</u>	63
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	64
1) <u>Elementarer Schwefel und Natriumphosphit</u>	64
a) Qualitative Untersuchungen in organisch-wässriger Lösung.....	66
b) Qualitative Untersuchungen in homogenen organisch-wässrigen Medien.....	67
2) <u>Arsenitabbau von elementarem Schwefel</u>	70
a) Arsenitabbau von elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger Phase.....	73
b) Quantitative Untersuchung des Arsenitabbaus von elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger Lösung.....	75
c) Arsenitabbau des elementaren Schwefels in organisch-wässriger Lösung.....	77
d) Arsenitabbau des elementaren Schwefels in wässriger Lösung.....	79
3) <u>Arsenitabbau von Sulfanen</u>	81
4) <u>Arsenitabbau von Natriumthiosulfat</u>	84
a) Qualitative Untersuchung.....	84

	Seite
b) Analysenmethode zur Bestimmung von Natriummono- thioarsenat und Natriumsulfit nebeneinander.....	85
c) Quantitative Untersuchung bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte.....	87
d) Quantitative Untersuchung mit Arsenitunterschuß.	90
e) Quantitative Untersuchung mit Arsenitüberschuß..	91
5) <u>Arsenitabbau von Polythionaten</u>	93
6) <u>Untersuchungen über die Einwirkung von Kalium- chlorat auf Schwefelketten</u>	98
7) <u>Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Phenylmagnesium- bromid</u>	100
a) Darstellung von Diphenyltetrasulfid.....	100
b) Qualitative Untersuchung.....	100
c) Analysenmethode zur Bestimmung von Thiophenol und Diphenylsulfid nebeneinander.....	101
d) Quantitative Untersuchung.....	104
8) <u>Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Phenyllithium</u> ...	108
9) <u>Elementarer Schwefel und Grignardverbindungen</u>	110
D. <u>Zusammenfassung</u>	114
E. <u>Literaturverzeichnis</u>	119

A. Aufgabenstellung

Untersuchungen der letzten Jahre haben ergeben, daß viele äußerlich sehr verschiedene Reaktionen kettenförmig gebauter Schwefelverbindungen wie Polythionsäuren, Polyschwefelwasserstoffe und vor allem des elementaren Schwefels selbst mit Stoffen wie Natriumsulfit, Natriumcyanid, Natriumsulfid, Natriumnitrit und Natriumhydroxyd alle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammengefaßt werden können. Es handelt sich bei diesen verschiedenartigen Umsetzungen immer um Aufspaltungen der Schwefel-Schwefel-Bindungen und nachfolgendem Abbau der Schwefelketten durch die erwähnten nucleophilen Agenzien.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde mir die Aufgabe gestellt, systematisch die Einwirkung weiterer nucleophiler Agenzien wie Natriumphosphit, Natriumarsenit und metallorganische Verbindungen auf kettenförmig gebaute Schwefelverbindungen zu untersuchen.

In vorliegender Arbeit wird beschrieben, wie diese Aufgabe gelöst wurde.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen¹⁾

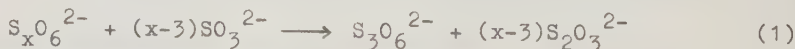
1) Bisheriger Kenntnisstand

a) Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren)

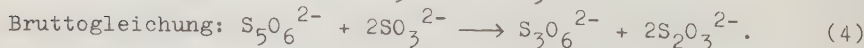
Die Synthese der wasserfreien Polythionsäuren aus Sulfan-monosulfonsäuren bzw. Sulfanen und Schwefeltrioxyd nach M. SCHMIDT²⁾ hat ergeben, daß es sich bei diesen Säuren um die Disulfonsäuren der kettenförmig gebauten Sulfane handelt, während im Gegensatz hierzu frühere Anschauungen die Polythionate als Sulfite bzw. Thiosulfate von S^{2+} und S_2^{2+} auffaßten^{3),4)}.

Die Reaktionen dieser Sulfan-disulfonsäuren mit Sulfit, Cyanid, Alkalien usw. wurden als eine Art Verseifungsvorgang gedeutet, bei dem die Schwefelketten unter Anlagerung der ionogenen Bestandteile der verseifenden Substanzen an die entstehenden freien Enden aufgespalten werden⁵⁾.

Nach dieser Hypothese läßt sich der Sulfitabbau der Polythionate, der nach der allgemeinen Gleichung:⁶⁾



verläuft, am Beispiel der Pentathionsäure in folgende Stufen aufgliedern:

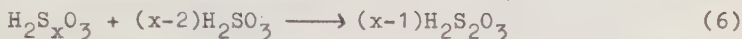


b) Sulfitabbau der Sulfan-monosulfonsäuren

Beim Abbau nach Gleichung (2) treten Sulfan-monosulfonsäuren auf. M. SCHMIDT⁷⁾ hat diese neue Klasse von Säuren des Schwefels erstmals aus Sulfanen und Schwefeltrioxyd dargestellt:

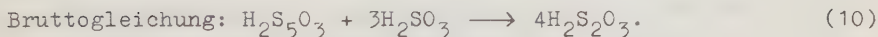
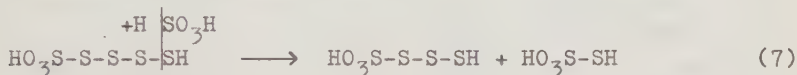


und konnte zeigen, daß diese kettenförmig aufgebauten Verbindungen ebenfalls einen Sulfitabbau eingehen, der sich durch die allgemeine Gleichung:



wiedergeben läßt.

Überträgt man die Gedankengänge der Reaktionen der Polythionate mit Sulfit auf den Sulfitabbau der Sulfan-monosulfonsäuren, dann ergibt sich, am Beispiel der Tetrasulfan-monosulfonsäure, folgendes Bild:

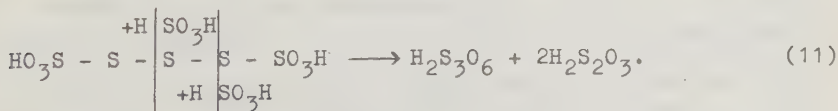


c) Sulfitabbau der Sulfane

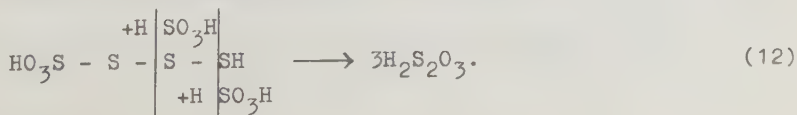
M. SCHMIDT und G. TALSKY¹⁾ haben die Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien auch auf die Sulfane übertragen. O. FOSS⁸⁾ und F. FEHER⁹⁾ und Mitarbeiter¹⁰⁾ haben für diese Stoffklasse eindeutig eine unverzweigte Kettenstruktur nachgewiesen.

Vergleicht man den stufenweisen Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren und der Sulfan-monosulfonsäuren rein formelmäßig mit dem nach dem gleichen Prinzip verlaufenden Sulfitabbau der Sulfane, dann ergibt sich folgende Formulierung:

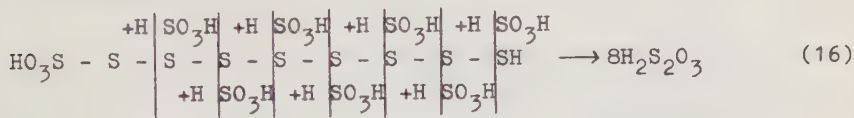
Für Trisulfan-disulfonsäure (Pentathionsäure)



Für Trisulfan-monosulfonsäure



Zunächst wird die S-S-Bindung aufgespalten unter Anlagerung von H^+ und SO_3H^- an die entstehenden freien Enden. Dabei muß als erstes eine Sulfan-monosulfonsäure -in diesem Fall eine Oktasulfanmonosulfonsäure- entstehen, die dann in Gegenwart eines Sulfitüberschusses weiter stufenweise nach der Gleichung



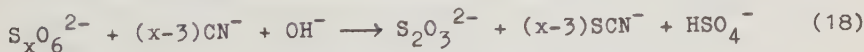
abgebaut wird.



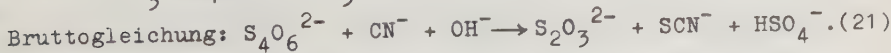
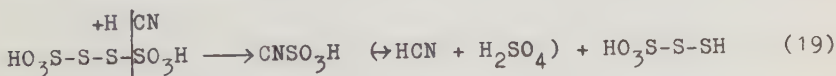
Der Ablauf der Reaktion von Schwefel mit Natriumsulfit nach diesem Schema konnte durch den Nachweis der intermediär auftretenden Sulfan-monosulfonsäuren sehr wahrscheinlich gemacht werden.

2) Cyanidabbau von Schwefelketten

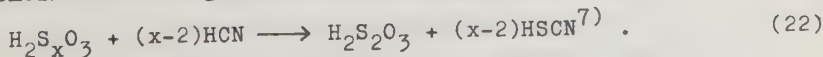
Die gleichen Überlegungen wie für den Sulfitabbau gelten auch für den Cyanidabbau kettenförmiger Schwefelverbindungen. M. SCHMIDT⁵⁾ hat den Cyanidabbau der Polythionsäuren, der nach der allgemeinen Gleichung



verläuft, bereits als Verseifungsvorgang formuliert, z.B. für die Tetrathionsäure:

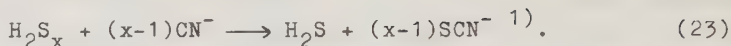


Allgemeine Gleichung bei Sulfan-monosulfonsäuren:

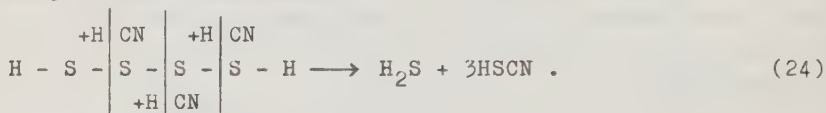


Diese Reaktion läßt sich wieder in einzelne Stufen aufgliedern, wie das aus Gleichung (20) hervorgeht.

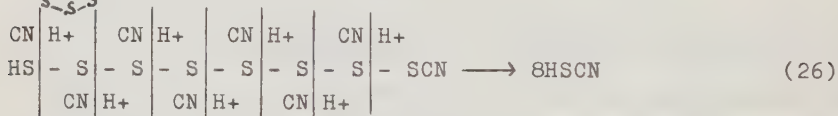
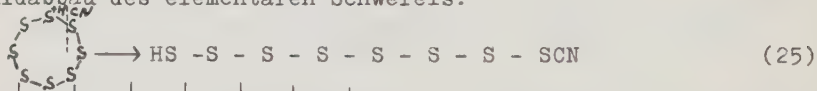
Allgemeine Gleichung für Sulfane:



Am Beispiel des Tetrasulfans:



Cyanidabbau des elementaren Schwefels:



3) Nitritabbau von Schwefelketten

In einer Veröffentlichung von M. SCHMIDT und R.R. WÄGERLE¹¹⁾¹²⁾ wird über die erstmalige Untersuchung der Reaktion von elementarem Schwefel mit Alkalimetallnitriten berichtet. Eine große Reihe von Versuchen ergab, daß diese beiden Stoffe weder in Wasser noch in den meisten organischen Lösungsmitteln miteinander in Reaktion treten. Schließlich konnte aber im Dimethylformamid ein Reaktionsmedium gefunden werden, in dem Schwefel mit Alkalinitriten unter relativ milden Bedingungen reagierte. Diese Reaktion konnte von uns quantitativ aufgeklärt werden. Dabei ergab sich zunächst der überraschende Befund, daß beim Erwärmen einer Suspension von elementarem Schwefel und Natriumnitrit in wasserfreiem Dimethylformamid unter Luftausschluß die beiden Substanzen quantitativ miteinander reagierten unter Bildung von Distickstoffoxyd und Natriumthiosulfat nach der Gleichung



Die Reaktion verläuft quantitativ, gleichgültig in welchen Mengen die Ausgangsprodukte eingesetzt werden. Bei nicht stöchiometrischen Ansätzen bleibt der über die nach obiger Gleichung erforderlichen Mengen hinaus vorhandene Reaktionspartner unverändert neben den Reaktionsprodukten zurück.

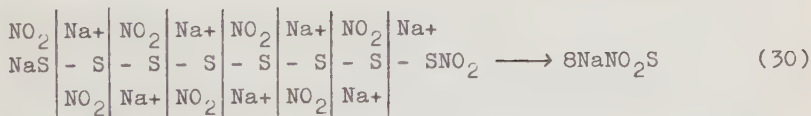
Auf diesen Ergebnissen konnte ein denkbar einfaches Verfahren zur präparativen Gewinnung der auf anderen Wegen nur schwierig rein darzustellenden wasserfreien Alkalithiosulfate aufgebaut werden.

Auf Grund des Verlaufs der beschriebenen Reaktion, ihrer Stöchiometrie und der Erfahrungen aus den Abbaureaktionen von elementarem Schwefel mit Sulfit, Cyanid usw.-wurde der Ablauf der Reaktion wie folgt gedeutet:

Zunächst wird der S_8 -Ring durch Natriumnitrit aufgespalten zu einer Kette mit 8 Schwefelatomen, an deren freien ungesättigten Enden sich das nucleophile Agens in Form von Na^+ - und NO_2^- -Ionen anlagert unter Bildung einer Oktasulfanmonosalpetersäure nach

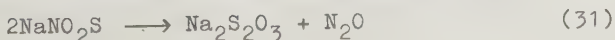


In Gegenwart eines Nitritüberschusses verläuft die Reaktion weiter nach



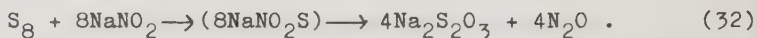
bis zur Stufe der Monosulfan-monosalpetersäure bzw. deren Natriumsalz.

Ein "Natriumthionitrat" NaNO_2S kann, falls es überhaupt existiert, mit NaNO_3 außer der formalen Analogie nicht viel gemeinsam haben, da die Elektronegativität des Sauerstoffs größer, die des Schwefels aber kleiner als die des Stickstoffs ist. Das hat zur Folge, daß im Nitrat der Stickstoff die formale Ladung +5 und die 3 Sauerstoffatome je eine Ladung von -2 tragen, in einem Monothionitrat dem Stickstoff aber die formale Ladung +1 und dem Schwefel die formale Ladung +2 zukommt. Diese Oxydationsstufen sind aber sowohl beim Stickstoff als auch beim Schwefel recht unbeständig, woraus sich die Instabilität einer solchen Verbindung von selbst ergibt. Bei den Bedingungen, unter denen die Reaktion abläuft, ist diese Verbindung instabil und zerfällt sofort nach



in Distickstoffoxyd und Thiosulfat.

Für die Gesamtreaktion ergibt sich danach die aufgefundene Bruttogleichung:



Versuche, in Analogie zum elementaren Schwefel auch Polythionate mit Natriumnitrit abzubauen, verliefen erfolglos.

Für die Sulfane konnte der Abbau unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid im Prinzip bewiesen werden¹¹⁾¹²⁾.

II. Abbau von Schwefelketten mit Phosphit

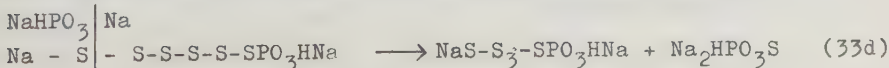
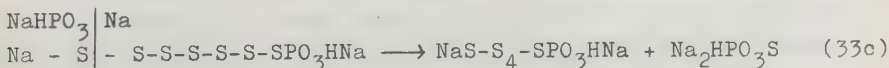
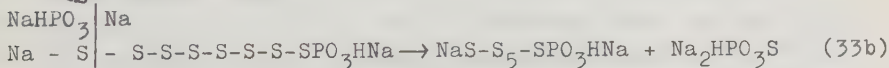
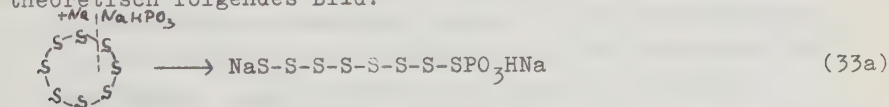
1) Phosphitabbau von elementarem Schwefel

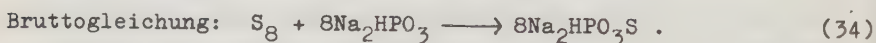
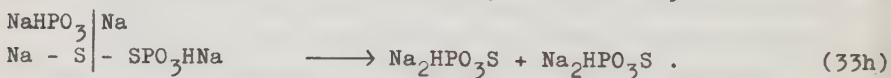
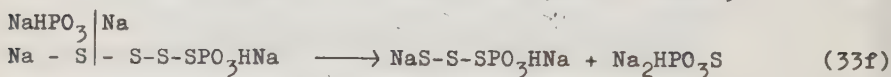
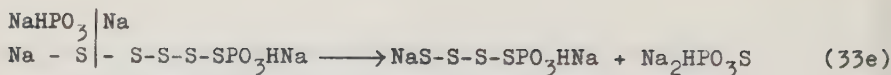
Auf Grund der bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen über den stufenweisen Abbau von S-S-Bindungen mit nucleophilen Agenzien sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen zunächst auf Natriumphosphit als nucleophiles Agens ausgedehnt werden. Über Umsetzungen von Schwefel bzw. Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül und Phosphit wird in der Literatur nur kurz berichtet. R.F. WEINLAND und A. GUTMANN¹³⁾ teilen mit, daß weder Phosphite noch Hypophosphite bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen auf die Thiosulfate einwirken, und daß beim Erwärmen von Natriumphosphit mit Schwefel oder Natriumpolysulfid keine Oxydation zu "Sulfoxyphosphat" stattfindet. Eine Begründung für das Nicht-eintreten einer Reaktion geben die Autoren nicht.

Als erste Verbindung mit S-S-Bindung wurde der elementare Schwefel selbst untersucht. Die in organischen Medien löslichen Formen des Schwefels (z.B. rhombischer Schwefel) bauen sich aus Schwefelringen mit je 8 Atomen auf, deren Gestalt B.E. WARREN und I.T. BURWELL¹⁴⁾ röntgenographisch aufklären konnten.

a) Theoretische Deutung

Nimmt man an, daß Natriumphosphit gleich reagiert wie z.B. Natriumsulfit oder Natriumcyanid, dann ergibt sich für die Reaktion von elementarem Schwefel mit Natriumphosphit theoretisch folgendes Bild:





Der erste Schritt wäre die Aufspaltung des S_8 -Ringes zu einer Kette mit 8 Schwefelatomen, an deren freien ungesättigten Enden sich dann das nucleophile Agens Natriumphosphit in Form von Na^+ - und NaHPO_3^- -Ionen anlagert unter Bildung einer Oktasulfan-monophosphorsäure bzw. dem sekundären Salz dieser Säure. In Gegenwart eines Phosphitüberschusses müßte dann die Reaktion weiter führen über die Stufen einer Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan-, Disulfan- zu einer Monosulfan-monophosphorsäure bzw. deren Salz, dem sekundären Natriummonothiophosphat. Der zweite und die folgenden Schritte müßten sehr rasch erfolgen, wenn die Überlegungen, die zur Charakterisierung des Sulfitabbaus geführt haben, auf den Phosphitabbau des elementaren Schwefels übertragen werden.

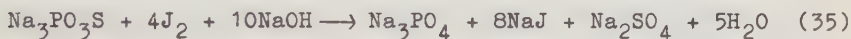
Das tertiäre Natriumsalz der Monothiophosphorsäure ist von M.A. WURTZ¹⁵⁾ bereits 1847 aus Phosphorthiochlorid und Natriumhydroxyd dargestellt worden. C. KUBIERSCHKY¹⁶⁾ erhielt die gleiche Verbindung aus Phosphorpentasulfid und Natriumhydroxyd. E. ZINTL und A. BERTRAM¹⁷⁾ setzten Natriummetaphosphat mit wasserfreiem Natriumsulfid um und kamen ebenfalls zum tertiären Natriummonothiophosphat.

R. KLEMENT¹⁸⁾ hat versucht, aus dem tertiären Natriummonothiophosphat durch Einwirkung der entsprechenden Menge HCl bei 0°C das sekundäre Salz zu gewinnen. Das einfach saure Salz war äußerst zerfließlich, somit seine Handhabung sehr erschwert. Es wurde nur in unreinem Zustand gewonnen und nicht näher untersucht.

Da nach Gleichung (34) sekundäres Natriummonothiophosphat gebildet wird, -unter der Voraussetzung, daß Natriumphosphit mit elementarem Schwefel in Reaktion tritt- lag es sehr nahe, die Eigenschaften dieses Salzes und besonders sein Verhalten in wässriger Lösung kennen zu lernen.

b) Darstellung von tertiärem und sekundärem Natriummonothiophosphat

Zu diesem Zweck haben wir nach dem Verfahren von M.A. WURTZ¹⁵⁾ zunächst das tertiäre Natriummonothiophosphat dargestellt. Die Schwefelbestimmung erfolgte durch Titration mit überschüssigem Jod in alkalischer Lösung, wobei Oxydation zu Sulfat eintritt.



Phosphor wurde als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt (Versuch 1).

Aus dem tertiären Natriummonothiophosphat haben wir nach der Vorschrift von R. KLEMENT¹⁸⁾ durch Einwirkung der entsprechenden Menge konzentrierter Salzsäure das sekundäre Natriummonothiophosphat dargestellt. Durch Verwendung von Äthanol anstelle von Aceton als Fällungsmittel ist es uns gelungen, das Salz in gut kristallisierter Form und rein weiß zu erhalten. Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 11,63% und einen Phosphorgehalt von 11,14%. Daraus errechnet sich ein Verhältnis von S:P wie 1:1. Die Summenformel des sekundären Natriummonothiophosphats wurde zu $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

Das Salz hat keinen definierten Schmelzpunkt. Es zersetzt sich bei etwa 40°C und geht unter ständiger Gasentwicklung (H_2S) bei ca 50°C in eine klare Schmelze über. Die wässrige Lösung zeigt einen p_H von 6-7 und entwickelt bereits bei Raumtemperatur, im starken Maße beim Erwärmen, Schwefelwasserstoff, wobei es nach der Gleichung



hydrolysiert wird. Die Verbindung ist an der Luft 2-3 Tage beständig und wird dann unter Schwefelwasserstoffabgabe allmählich grau (Versuch 2).

Aus dem Verhalten von $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$ in wässriger Lösung geht eindeutig hervor, daß es unmöglich ist, durch Einwirkung von Natriumphosphit auf elementaren Schwefel in wässriger, organisch-wässriger bzw. homogener organisch-wässriger Phase bei Raumtemperatur dieses Salz in Substanz oder in Lösung zu erhalten, da es durch Wasser bereits zersetzt wird. Wenn es aber gelänge, seine Hydrolyseprodukte (H_2S und Phosphat) sowohl qualitativ wie quantitativ zu erfassen, könnte man dies als einen Beweis für eine stattgefundene Reaktion deuten, was gleichzeitig den nucleophilen Charakter des Phosphitions beweisen würde.

c) Qualitative Untersuchung im organisch-wässrigen Medium

Die Untersuchungen wurden zunächst in organisch-wässriger Lösung durchgeführt.

Schwefel wird in einem organischen Lösungsmittel (CHCl_3) gelöst, mit wässriger Natriumphosphitlösung versetzt und das Gemisch ca 30 Minuten erhitzt. Hierbei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr rasch und Schwefel scheidet sich in feiner Verteilung aus. Mit Bleiacetatpapier ließ sich eine geringe H_2S -Entwicklung feststellen, jedoch der größte Teil des eingesetzten Schwefels blieb unverändert zurück. Eine Monothiophosphatbildung war somit nicht eingetreten, da Schwefelwasserstoff als dessen Zersetzungsprodukt kaum nachzuweisen war. Die Lösung enthielt allerdings etwas Phosphat (Versuch 3).

Da wir glaubten, daß die schlechte Benetzbarkeit des Schwefels das Eintreten einer Reaktion verhindert, haben wir der Lösung eine geringe Menge Pril zugesetzt. Auch in diesem Fall war keine Reaktion zu erkennen (Versuch 4).

Um zu prüfen, ob die in Versuch 3 beobachtete Phosphatbildung auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist, haben wir den gleichen Versuch im Stickstoffstrom durchgeführt. Hier konnte ebenfalls etwas Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; Phosphat wurde in der Lösung nicht mehr gefunden (Versuch 5).

Somit war bewiesen, daß die in Versuch 3 beobachtete Phosphatbildung durch Luftsauerstoff bewirkt wurde.

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß unter den angegebenen Bedingungen zwischen elementarem Schwefel und Natriumphosphit keine Reaktion eintritt. Der nucleophile Charakter des Phosphitions scheint somit nicht sehr stark ausgeprägt zu sein, zumindest nicht so stark, um das Aufbrechen des S_8 -Ringes zu Wege zu bringen.

Eine Erhöhung der Phosphitkonzentration brachte ebenfalls keinen Erfolg (Versuch 6).

a) Qualitative Untersuchungen in homogener organisch-wässriger Phase

Beim Sulfitabbau führten Versuche in einer homogenisierten Lösung am einfachsten und schnellsten zum Erfolg.

Unter Homogenisierung einer Lösung versteht man das Überführen von zwei heterogenen Phasen, z.B. $CHCl_3$ und eine wässrige Lösung, mittels eines geeigneten Lösungsvermittlers wie Aceton oder Methanol in eine Phase. Dieser Lösungsvermittler muß die Eigenschaft haben, sich mit beiden Phasen zu vermischen.

Die nächsten Versuche wurden deshalb in homogener organisch-wässriger Lösung durchgeführt.

Schwefel wurde in Chloroform gelöst und zu einer wässrigen Natriumphosphitlösung gegeben. Danach wurde soviel Aceton zugesetzt, bis beide Phasen homogenisiert waren. Während der Homogenisierung schied sich wieder Schwefel aus. Ein vorübergehendes Auftreten einer gelben Färbung beim Homogenisieren, wie sie beim Sulfitabbau des elementaren Schwefels in homogener Lösung auftrat, wurde nicht beobachtet. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels war der Jodverbrauch des Filtrats praktisch gleich Null (Versuch 7).

Wenn sich ein Natriummonothiophosphat gebildet hätte, so müßte Schwefelwasserstoff als dessen Hydrolyseprodukt nachzuweisen sein. Nach den Ergebnissen war keine Reaktion eingetreten.

Unter den gleichen Bedingungen führt der Sulfitabbau innerhalb 30 sec. quantitativ zu Thiosulfat.

Zugabe von CdCO_3 gleich nach dem Homogenisieren der Lösungen führte nicht zur Bildung von CdS (Versuch 8).

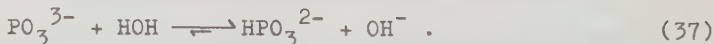
Versuche mit Äthanol bzw. Methanol als Lösungsvermittler sowie eine höhere Phosphitkonzentration und Temperaturerhöhung brachten ebenfalls keinen Erfolg (Versuche 9, 10 u. 11).

e) Deutung der Ergebnisse

Da elementarer Schwefel und Natriumphosphit weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen sowohl in organisch-wässriger wie in organisch-wässrig homogener Phase miteinander in Reaktion traten, bestand kaum Aussicht, daß Untersuchungen in wässrigem Medium zum Erfolg führen könnten. Hier nicht näher beschriebene Versuche bestätigten diese Vermutung.

Die Frage, die es zu klären gilt, ist, warum keine Reaktion stattfindet. Ist es wirklich, wie man zunächst annehmen kann, der zu geringe nucleophile Charakter des Natriumphosphits, der hemmend auf den Abbau des Schwefels einwirkt? Dieser Frage kommt man näher, wenn man den Aufbau des Phosphitions eingehender betrachtet.

Es ist bekannt, daß Anionen mit freien Elektronenpaaren am Phosphor in wässriger Lösung äußerst unbeständig sind, weil der Phosphor in diesen Verbindungen ein großes Bestreben zeigt, H^+ des Wassers an die freien Elektronenpaare anzulagern. Löst man z.B. ein Phosphit der Formel PO_3^{3-} in Wasser auf, so erfolgt augenblicklich die Umsetzung:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei ganz auf der rechten Seite. Es gelingt auch nicht, in Umkehrung der Reaktion durch Einwirkung von Lauge auf das Hydrogenphosphition das letzte Wasserstoffatom der zugrunde liegenden phosphorigen Säure zu neutralisieren. Die H_3PO_3 ist mit anderen Worten trotz der 3 Wasserstoffatome in wässriger Lösung nur eine zweibasige Säure.

Analoges gilt vom Phosphid- und Hypophosphition. Letzteres ist trotz seiner 3 Wasserstoffatome nur eine einbasige Säure.

Nach dem oben Gesagten haben wir in wässriger Lösung folgende

Anionen zu formulieren:

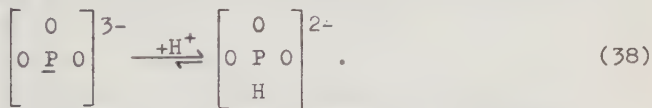


Wir erkennen, daß das Phosphition kein freies Elektronen-paar mehr am Phosphor trägt, was bedeutet, daß es jeden nucleophilen Charakter verloren hat. Es ist deshalb leicht verständlich, daß bei den Untersuchungen von elementarem Schwefel und Natriumphosphit keine Reaktion zu erkennen war, ja überhaupt nicht möglich sein kann.

Hierdurch erklärt sich auch die relativ gute Beständigkeit wässriger Phosphitlösungen gegenüber Luftsauerstoff.

Die phosphorige Säure bzw. ihre Salze nehmen innerhalb der V.Hauptgruppe des Periodensystems eine Sonderstellung ein. So könnte man ohne weiteres aus der Darstellung von H_3PO_3 aus $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{P}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ eine Konstitution der Form $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \end{array}$ annehmen, die aber keineswegs mit dem zwei-basigen Charakter der Säure in Einklang steht.

Diese symmetrische Form befindet sich mit der unsymmetrischen Form in einem tautomerem Gleichgewicht, das praktisch ganz auf der rechten Seite steht:

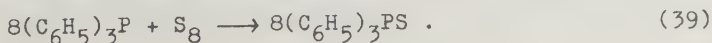


In der organischen Chemie kennt man Alkylderivate sowohl der symmetrischen wie der unsymmetrischen Form.

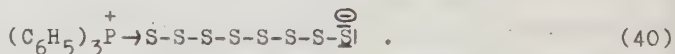
Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Phosphor noch ein freies Elektronenpaar trägt, also der nucleophile Charakter der betreffenden Substanz erhalten bleibt.

So reagieren z.B. Trialkylphosphite vollständig mit Diäthyl-disulfid¹⁹⁾, einem Disulfid, das gegen die meisten anderen nucleophilen Agenzien beständig ist.

P.D. BARTLETT und G. MEGUERIAN²⁰⁾ haben die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Triarylphosphin untersucht. Im Triarylphosphin hat Phosphor ein freies Elektronenpaar, das in der Lage ist, den S_8 -Ring aufzubrechen.



Die Autoren fanden, daß die Reaktion von 2.Ordnung ist. Als ionischer und geschwindigkeitsbestimmender Primärschritt wird daher die heteropolare Aufspaltung des S_8 -Ringes formuliert:



Für eine derartige Formulierung spricht auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Basizitätserhöhung am Phosphor zunimmt (Substituenten mit Elektrondonorwirkung in o und p-Stellung der Benzolkerne). Der folgende stufenweise Abbau verläuft rascher als die primäre Öffnung des stabilen S_8 -Ringes, da Schwefelketten gegenüber letzterem eine größere Reaktivität besitzen und als energieärmere Verbindung das Triarylphosphinsulfid entsteht.

Diese Beispiele zeigen, daß Phosphor in der Oxydationsstufe +3 nur dann einen Abbau mit elementarem Schwefel und Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen S-Atomen im Molekül eingehen kann, wenn ein freies Elektronenpaar zur Verfügung steht. Aus diesem Grunde verliefen auch hier nicht näher beschriebene Untersuchungen von Sulfanen, Thio-sulfat und Polythionaten mit Natriumphosphit in wässriger Lösung negativ.

III. Abbau von Schwefelketten mit Natriumorthoarsenit

1) Arsenitabbau des elementaren Schwefels

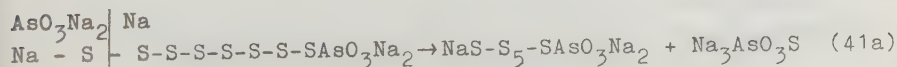
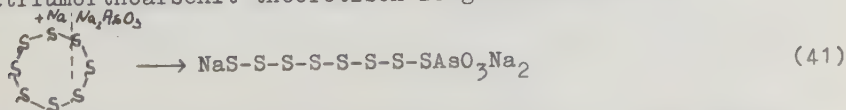
Eine Reaktion zwischen Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül (S_8 , H_2S_x usw.) und Natriumphosphit ist, wie wir gesehen haben, nicht möglich, da der Phosphor im Phosphition kein freies Elektronenpaar besitzt und somit seinen nucleophilen Charakter verloren hat. Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn wir in der 5. Hauptgruppe des Periodensystems vom Phosphor zum Arsen übergehen?

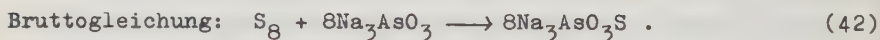
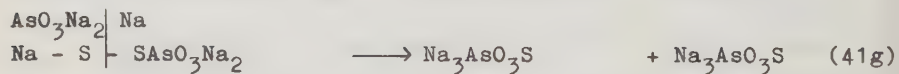
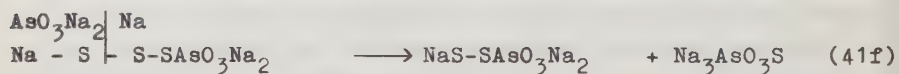
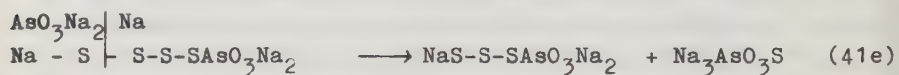
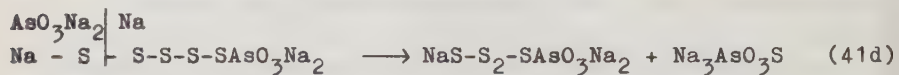
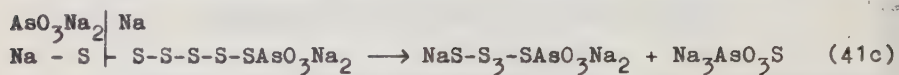
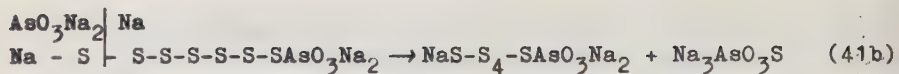
Im Gegensatz zu der infolge P-H-Bindung zweibasigen phosphorigen Säure ist die arsenige Säure maximal dreibasig. Bis heute konnte noch keine Arsen-Wasserstoffbindung in der Molekel nachgewiesen werden. Das Ramanspektrum einer Lösung von arseniger Säure zeigt keine Frequenz, die einer direkten As-H-Bindung entsprechen würde²¹⁾. Der Vergleich der magnetischen Suszeptibilität verschiedenartiger Arsen-III-Verbindungen mit derjenigen von $Ba_3(AsO_3)_2$ ergibt die Formel $As(OM^I)_3$ für die Arsenite²²⁾. Das Arsenition trägt somit am Arsenatom ein freies Elektronenpaar.

Es sollte nun untersucht werden, ob der nucleophile Charakter des Arsenitions ausreicht, um elementaren Schwefel abzubauen, und wenn, unter welchen Bedingungen die Reaktion quantitativ abläuft.

a) Theoretische Deutung des Arsenitabbaus von elementarem Schwefel

Nimmt man an, daß Na_3AsO_3 gleich reagiert wie Na_2SO_3 , so ergibt sich für die Reaktion von elementarem Schwefel mit Natriumorthoarsenit theoretisch folgendes Bild:





Der erste Schritt wäre die Aufspaltung des S_8 -Ringes zu einer Kette mit 8 Schwefelatomen, an deren freien ungesättigten Enden sich dann das nucleophile Agens Natriumarsenit in Form von Na^+ - und $\text{Na}_2\text{AsO}_3^-$ -Ionen anlagert unter Bildung einer Oktasulfan-monoarsensäure bzw. dem Natriumsalz dieser Säure. In Gegenwart eines Arsenitüberschusses müßte dann die Reaktion weiterführen über die Stufen einer Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan-, Disulfan- zu einer Monosulfan-monoarsensäure. Der zweite und die folgenden Schritte müßten sehr rasch erfolgen, da Schwefelketten gegenüber dem S_8 -Ring eine größere Reaktivität besitzen, und als energieärmere Verbindung Monothioarsenat entsteht.

b) Literatur und Allgemeines

Über Verbindungen des Typs $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und über schwefelreichere Verbindungen $-\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$, Na_3AsOS_3 und Na_3AsS_4- wird in der Literatur unter der Bezeichnung "Sulfoxyarsenate" an verschiedenen Stellen berichtet.

M. BOUQUET und M. CLOEZ²³⁾ haben zum ersten Mal ein Sulfoxyarsenat dargestellt. Sie erhielten beim Durchleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes durch eine

kaltgesättigte Lösung von primärem Kaliumarsenat neben As_2S_5 primäres Kaliummonosulfoxyarsenat. LeRoy W. McCAY²⁴⁾ bestätigte dies.

Die Bildung desselben Salzes beobachtete L.F. NILSON²⁵⁾ bei der Einwirkung von Arsentrisulfid auf eine Lösung von K_2CO_3 in der Siedehitze und bei derjenigen von Arsenpentasulfid auf eine Lösung von Kaliumarsenat.

Die Natriumsalze mehrerer Sulfoxyarsensäuren wurden von K. PREIS²⁶⁾ dargestellt. Durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit einer Lösung von Natriumsulfid im Molverhältnis 1:2 und anschließender fraktionierter Kristallisation konnte er $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HASO}_3\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ isolieren.

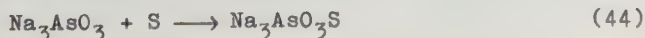
LeRoy W. McCAY²⁷⁾ berichtet, daß $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ beim Verreiben von Arsentrioxyd und Schwefel mit Natriumhydroxyd und wenig Äthanol als Reaktionsbeschleuniger entsteht.

R.F. WEINLAND und O. RUMPF²⁸⁾ erhielten Sulfoxyarsenate beim Kochen einer Lösung von Natriumarsenit mit Natriumpolysulfid. Arbeitet man mit einer der Zusammensetzung Na_2S_4 entsprechenden Lösung, so soll die Reaktion hauptsächlich nach

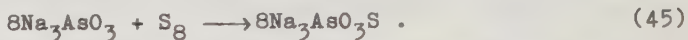


verlaufen, während mit einem Polysulfid von geringerem Schwefelgehalt mehr $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$ entsteht, das bei der Verwendung von Na_2S_2 -Lösungen überwiegt.

R.F. WEINLAND und O. RUMPF²⁹⁾ berichten bereits über eine Umsetzung von Schwefel mit Arsenit und erhielten dabei ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Sie kochten eine mäßig konzentrierte Natriumorthoarsenitlösung mit der berechneten Menge präzipitiertem in Wasser aufgeschlämmtem Schwefel etwa 30 Minuten lang, filtrierten von einer kleinen Menge ungelöstem Schwefel ab und engten die Lösung ein, worauf das Salz in guter Ausbeute auskristallisierte. Sie fanden die Zusammensetzung ihres so gewonnenen Salzes identisch mit der von K. PREIS²⁶⁾ angegebenen Summenformel, und erklären die Bildung des "Natriumsulfoxyarsenats" dadurch, daß sich Schwefel direkt an Natriumorthoarsenit anlagert.



Diese Erklärung der Bildung von Natriummonothioarsenat durch direkte Anlagerung von elementarem Schwefel an tertiäres Natriumarsenit ist sicher falsch. Schwefel liegt in elementarer Form niemals atomar vor, sondern ist als ringförmig gebaute S_8 -Molekel zu formulieren. Hieraus ergibt sich die eigentliche Bruttogleichung zu



Würde die Umsetzung tatsächlich nach dieser Gleichung verlaufen, so läge eine Reaktion 9.Ordnung vor. Dies ist aber völlig unmöglich. Schon Dreierstöße sind sehr selten. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten wirksamer Neunerstöße ist dagegen praktisch gleich Null. Daraus geht hervor, daß die Bildung von Monothioarsenat aus Schwefel und Natriumarsenit nicht direkt aus den Ausgangssubstanzen nach Gl.(45) bzw. (44) erfolgen kann, sondern über irgendwelche Zwischenstufen verlaufen muß, wie sie in Gl.(41) bis (41g) formuliert wurden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den nucleophilen Abbau sollte die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und tertiärem Natriumarsenit daraufhin untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen sie quantitativ abläuft.

c) Darstellung von $Na_3AsO_3S \cdot 12H_2O$

Zunächst haben wir aus elementarem Schwefel und Natriumorthoarsenit das tertiäre Salz der Monothioarsensäure dargestellt. Man kocht eine wässrige Lösung von Natriumarsenit mit der berechneten Menge Schwefel solange, bis nur noch wenig im Reaktionsgefäß übrig bleibt. Die Lösung blieb vollkommen klar und zeigte eine schwach gelbliche Farbe. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der nicht umgesetzte Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit soviel Äthanol versetzt, bis eine bleibende Trübung eintrat. Nach ca 30 Min. schieden sich an den Gefäßwänden nadelförmige Kristalle ab. Eine Abscheidung von metallischem Arsen, das die Substanz dunkel färben würde, wurde bei diesem Versuch nicht beobachtet, da wir das zeitraubende Einengen der Lösung, wie sie R.F. WEINLAND und O. RUMPF²⁹⁾ anwandten, umgingen. Nach etwa 60 Min. wurde der Kristallbrei scharf abgesaugt,

mit Äthanol gewaschen und durch Auflösen in wenig Wasser und erneutes Fällern mit Äthanol umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 96% der Theorie. Das Salz zeigte einen definierten Schmelzpunkt von 58-59°C (Versuch 12).

Die wässrige Lösung des Natriummonothioarsenats zeigte nach Ansäuern mit Eisessig einen Jodverbrauch unter Schwefelausscheidung. Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure schied sich bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen schneller Schwefel ab. Mit konzentrierter Salzsäure erfolgt eine Schwefelausscheidung bereits bei Raumtemperatur.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz früher mit rauchender Salpetersäure oder häufiger mit Brom in alkalischer Lösung aufoxydiert, mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingeeengt, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, Sulfat mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat ausgewogen. Dieses Analysenverfahren ist jedoch sehr zeitraubend und umständlich und birgt eine Reihe Fehlerquellen in sich.

Ein völlig neues, sehr einfaches, bequem und schnell auszuführendes Verfahren zur Analyse des Schwefels im Natriummonothioarsenat ist die titrimetrische Bestimmung mit alkalischer Jodlösung. Die dieser Reaktion zugrunde liegende Gleichung lautet:



Die jodometrische Oxydation des Sulfidschwefels erfolgt in alkalischer Lösung augenblicklich, wobei 8 Oxydationsstufen überwunden werden. D.h. Schwefel, der im Monothioarsenat in S^{2-} -Form vorliegt, wird bis zur Stufe des Sulfats oxydiert.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: In einen Titrierkolben gibt man eine abgemessene Menge alkalischer Jodlösung von bekanntem Gehalt im Überschuß vor, läßt hierzu eine wässrige Lösung einer abgewogenen Menge Natriummonothioarsenats zulaufen -man kann auch das Salz in fester Form zugeben- und schüttelt kräftig um. Nach 60 Sekunden wird das überschüssige Jod nach Ansäuern mit Eisessig mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Differenz

der vorgelegten Jodmenge zu der mit Thiosulfat zurücktitrierten Jodmenge erhält man den Jodverbrauch für die Oxydation des Schwefels im Thioarsenat zum Sulfat.

Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den theoretisch errechneten Werten überein. Für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ errechnet sich ein Schwefelgehalt von 7,28%; gefunden wurde 7,294%.

Zum Vergleich wurde Schwefel als BaSO_4 bestimmt. Der gefundene S-Gehalt lag bei 7,24%.

Zur Bestimmung des Schwefels im Monothioarsenat eignet sich auch die jodometrische Titration in schwach saurer Lösung.

Schließlich sei noch eine 4. Schwefelbestimmungsmethode angeführt. Man gibt zu einer wässrigen Lösung von Natriummonothioarsenat festes CdCO_3 . Bei Raumtemperatur erfolgt erst nach ca 30 Minuten eine geringe Abscheidung von CdS . Erwärmt man dagegen die Suspension auf dem Wasserbad, so kommt es bereits nach 1-2 Minuten zur Bildung von CdS . Nach ca 15 Minuten ist der gesamte Schwefel des Monothioarsenats als CdS ausgeschieden. Dieses wird mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert, gut ausgewaschen und samt Filter in überschüssige mit Eisessig angesäuerte Jodlösung gegeben. Nach weiteren 15 Minuten wird das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Differenz von vorgelegter Jodmenge zu der mit Thiosulfat zurücktitrierten Jodmenge errechnet sich der Jodverbrauch für die Oxydation von S^{2-} zu Schwefel.

Führt man, um die Benetzbarkeit des Schwefels zu erhöhen, die Darstellung von Natriummonothioarsenat unter Zusatz von etwas Pril durch, so verkürzt sich die Reaktionszeit ganz beträchtlich und die Ausbeuten werden nahezu quantitativ (Versuch 13).

d) Arsenitabbau von elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger Phase

Die nächsten Versuche wurden in homogener organisch-wässriger Lösung durchgeführt.

Schwefel wurde in Chloroform gelöst, zu einer wässrigen Natriumarsenitlösung gegeben und mit soviel Methanol versetzt, bis die beiden Phasen homogenisiert waren. Während

der Homogenisierung trat eine lichtgelbe Farbe auf, die sich weiter vertiefte, wieder heller wurde und nach ca 30 Sekunden verschwand. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß während des Homogenisierens die Bedingungen für eine Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit so günstig sind, daß der S_8 -Ring aufgebrochen wird und so intermediär eine Schwefelkette entsteht. Diese wird aber bei Gegenwart eines Arsenitüberschusses sofort weiter abgebaut, wodurch sich das Verschwinden der Farbe erklärt. Wir können das als einen Beweis für die Existenz der auf Seite 17 und 18 Gl.(41-41g) formulierten angenommenen Zwischenverbindungen ansehen, womit auch die Theorie über den stufenweisen Abbau von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül eine weitere Stütze findet.

Die homogenisierte Lösung war nach Verdünnen mit Wasser klar und farblos. Sie zeigte die zu erwartenden Eigenschaften einer Monothioarsenatlösung, wie sie bereits auf Seite 21 beschrieben wurden. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbad und anschließender Zugabe von Äthanol schied sich Natriummonothioarsenat in kristalliner Form aus (Versuch 14).

Elementarer Schwefel und Natriumarsenit scheinen in homogener organisch-wässriger Phase innerhalb weniger Sekunden quantitativ miteinander reagiert zu haben.

Auch mit Äthanol als Lösungsvermittler scheint nach den qualitativen Untersuchungen elementarer Schwefel quantitativ mit Natriumarsenit zu reagieren. Beim Homogenisieren wurde der gleiche Farbeffekt beobachtet. Allerdings trübte sich die Lösung sehr stark, so daß es im ersten Moment den Anschein hatte als komme die Trübung von einer Schwefelausscheidung. Diese Vermutung wurde sehr bald dadurch widerlegt, daß die trübe homogenisierte Lösung bei Zugabe von Wasser vollkommen klar und farblos war. Sie enthielt somit keinen elementaren Schwefel mehr. Läßt man die homogenisierte Lösung etwa 30 Minuten stehen, so scheiden sich Kristalle ab. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 59°C und einen Schwefelgehalt von 7,27% (Versuch 15).

Auch Aceton als Lösungsvermittler führte zu den gleichen

Ergebnissen. Die homogenisierte Lösung blieb dabei klar. Abscheidung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ war nicht zu beobachten (Versuch 16).

Die qualitativen Ergebnisse zeigen, daß in homogener organisch-wässriger Phase elementarer Schwefel und Natriumarsenit innerhalb weniger Sekunden miteinander reagieren.

In den folgenden Versuchen wurde diese Reaktion quantitativ untersucht. Die Durchführung erfolgte wie in den qualitativen Versuchen. Beim Analysieren ergab sich jedoch die Schwierigkeit, daß es nicht möglich ist Monothioarsenat neben Arsenit jodometrisch zu bestimmen. Es konnte kein Mittel gefunden werden, das Arsenit bindet wie etwa Formalin den Sulfitüberschuß beim Sulfitabbau des elementaren Schwefels. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch umgangen, daß wir zur homogenisierten Lösung festes CdCO_3 zusetzten und die Suspension auf dem Wasserbad ca 10 Minuten erwärmten. Dabei schied sich der gesamte Schwefel im Monothioarsenat als CdS ab. Der CdS -Niederschlag wurde mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert und in bekannter Weise mit Jod bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß elementarer Schwefel in Gegenwart eines Arsenitüberschusses quantitativ zu Natriummonothioarsenat abgebaut wird (Versuche 17-20).

e) Arsenitabbau in organisch-wässriger Lösung

Als nächstes sollten die Verhältnisse in organisch-wässriger Phase untersucht werden.

Man löst Schwefel in einem organischen Lösungsmittel (CHCl_3), versetzt mit einer wässrigen Arsenitlösung und erhitzt das Gemisch. Dabei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr schnell und Schwefel scheidet sich in feiner Verteilung aus. Wir haben, um die Benetzbarkeit des Schwefels zu erhöhen, etwas Pril zugegeben. Nach 20 Minuten war der gesamte Schwefel umgesetzt. Die Reaktionslösung war klar, schwach lichtgelb gefärbt und zeigte die Eigenschaften einer wässrigen Natriummonothioarsenatlösung (Versuch 21).

Aus diesem Versuch geht hervor, daß elementarer Schwefel und Natriumarsenit in organisch-wässriger Lösung unter

Bildung von Natriummonothioarsenat miteinander reagieren.

Daß Pril die Benetzbarkeit des Schwefels sehr stark erhöht, zeigte ein Versuch, der ohne Zusatz des Netzmittels durchgeführt wurde. Selbst nach einstündigem Erhitzen war noch Schwefel in der Lösung (Versuch 22).

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in homogener organisch-wässriger Lösung konnte bei den Versuchen in organisch-wässriger Phase, die unter wesentlich extremeren Bedingungen (hohe Temperatur) ablaufen, das intermediäre Auftreten von "Sulfanmonoarsensäuren" nicht beobachtet werden.

Die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit in organisch-wässriger Lösung verläuft in Gegenwart eines Netzmittels quantitativ. Ohne Netzmittel war selbst nach längerem Kochen kein quantitativer Umsatz zu erreichen (Versuche 23 und 24).

f) Arsenitabbau in wässriger Lösung

Nach den Untersuchungen über die Umsetzung von elementarem Schwefel mit Natriumarsenit in homogener organisch-wässriger und organisch-wässriger Phase, die unter geeigneten Bedingungen quantitativ unter Bildung von Natriummonothioarsenat verläuft, sollten die Verhältnisse in wässriger Lösung geprüft werden. Bereits bei der präparativen Darstellung von Natriummonothioarsenat haben wir gesehen, daß zwischen Schwefel und Natriumarsenit in wässriger Lösung eine Reaktion stattfindet. In den folgenden Versuchen haben wir die Reaktion quantitativ untersucht.

Zu einer eingewogenen Menge Schwefel gibt man eine wässrige Natriumarsenitlösung, um die Benetzbarkeit des Schwefels zu erhöhen etwas Pril und erhitzt das Gemisch im bedecktem Gefäß auf dem Drahtnetz. Nach ca 30 Minuten ist der gesamte Schwefel umgesetzt (Versuche 25 und 26).

Ohne Zusatz des Netzmittels war selbst nach längerem Kochen keine quantitative Umsetzung erzielt worden (Versuch 27).

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß der nucleophile Charakter des Arsenitions ausreicht, um selbst die S_8 -Molekel aufzubrechen. Besonders ideale Bedingungen liegen in

homogener organisch-wässriger Phase vor. Hier tritt bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden in Gegenwart eines Arsenitüberschusses ein vollständiger Abbau des Schwefels zu Natriummonothioarsenat ein, während in wässriger Lösung bei Raumtemperatur praktisch keine Reaktion zu beobachten ist. Das ist aber nicht eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man zunächst annehmen könnte, sondern kommt einfach daher, daß elementarer Schwefel viel zu hydrophob ist, um mit einer wässrigen Arsenitlösung bei Raumtemperatur zu reagieren.

Wenn, wie die Deutung es verlangt, bei der Reaktion von Schwefel mit Arsenit intermediär Sulfan-monoarsensäuren auftreten, dann sollten sich diese Verbindungen wenigstens qualitativ nachweisen lassen.

Einen Nachweis haben wir bereits beim Abbau in homogener organisch-wässriger Lösung erbracht. Während des Homogenisierens zeigt das kurzzeitige Auftreten einer gelben Farbe, die sich immer mehr vertieft, dann wieder heller wird und schließlich verschwindet, die intermediäre Bildung von Sulfanmonoarsensäuren. Da wir mit einem Arsenitüberschuß arbeiteten, ist es nicht verwunderlich, daß nach der Ringaufsprengung die gebildeten Schwefelketten, die eine wesentlich höhere Reaktivität besitzen als der S_8 -Ring, mit überschüssigem Arsenit sehr schnell weiter reagieren. Gibt man dagegen nur soviel Lösungsvermittler zu, daß eine Teilhomogenisierung stattfindet, so verläuft die Reaktion langsamer und die gelbe Färbung bleibt ca 1-2 Minuten bestehen, um dann allmählich zu verschwinden.

Löst man Schwefel in Chloroform, verdünnt stark mit Methanol oder Aceton und versetzt mit einigen Tropfen einer wässrigen Silbernitratlösung, so beobachtet man bei Zugabe einer wässrigen Natriumarsenitlösung sofort eine Orangebraunfärbung, die von der HS-Gruppe der Sulfanmonoarsensäure herrührt. Nach ca 1 Minute wird die Färbung dunkler und es scheidet sich ein braun-schwarzer Niederschlag ab.

Versetzt man eine mit Aceton verdünnte Lösung von Schwefel in Chloroform mit einem Unterschluß wässriger Arsenitlösung und gibt eine Probe dieses Reaktionsgemisches sofort in

wässrige Silbernitratlösung, so beobachtet man wieder die von Sulfanmonoarsensäuren hervorgerufene Orangebraunfärbung. Nach 1-2 Minuten wird die Färbung dunkler und es scheidet sich ein braun-schwarzer Niederschlag aus. Wartet man mit der Zugabe von AgNO_3 bis die beim Homogenisieren auftretende Gelbfärbung verschwunden ist, so ist die Orangebraunfärbung nicht mehr zu beobachten, sondern es bildet sich sofort der braun-schwarze Niederschlag. Die sehr unbeständigen Sulfanmonoarsensäuren sind dann bereits zersetzt.

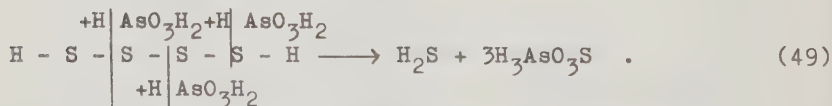
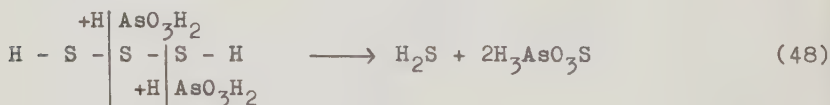
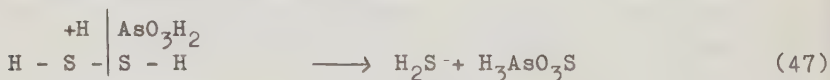
2) Arsenitabbau von Sulfanen

Um die Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten weiter zu prüfen, sollte untersucht werden, ob Sulfane mit Natriumarsenit ähnlichen stufenweisen Verseifungsreaktionen zugänglich sind wie elementarer Schwefel selbst. O. FOSS⁸⁾ und F. FEHER⁹⁾ haben für diese Stoffklasse eindeutig eine unverzweigte Kettenstruktur nachgewiesen.

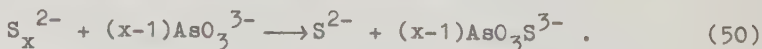
Über Umsetzungen von Sulfanen mit Natriumarsenit wurde bis jetzt in der Literatur noch nichts berichtet.

a) Theoretische Überlegungen zum Arsenitabbau von Sulfanen

Überträgt man die Gedankengänge, die zur Deutung des stufenweisen Abbaus des elementaren Schwefels mit nucleophilen Agenzien geführt haben, auf die Sulfane, so ergibt sich mit Natriumarsenit folgendes Bild:



Wenn diese Formulierung richtig ist, muß beim Behandeln von einem Mol Sulfan mit Natriumarsenit ein Mol Sulfid neben vom Schwefelgehalt festgelegten Mengen Natriummonothioarsenat gebildet werden. Für diesen Vorgang läßt sich folgende allgemeine Gleichung formulieren:



b) Qualitative Untersuchungen

Es sollte zunächst qualitativ geprüft werden, ob Sulfane und Natriumarsenit miteinander reagieren, und ob bei einer Reaktion die nach Gl. 50 geforderten Endprodukte erhalten werden.

Läßt man eine ätherische Sulfanlösung zu überschüssiger wässriger Natriumarsenitlösung langsam zutropfen, so beobachtet man sofort eine starke Gelbfärbung, die bald wieder verschwindet. Gibt man jetzt festes CdCO_3 zu, so scheidet sich CdS ab. Das Filtrat des CdS -Niederschlages enthält gebildetes Natriummonothioarsenat, das durch qualitative Nachweisreaktionen, wie sofortige Schwefelausscheidung beim Versetzen mit konz. Salzsäure, Bildung von CdS auf Zusatz von CdCO_3 beim Erwärmen, identifiziert werden konnte. Es ist auch gelungen, durch Versetzen des Filtrats mit Äthanol, Natriummonothioarsenat in kristalliner Form zu erhalten (Versuch 28).

c) Quantitative Untersuchung des Arsenitabbaus von Sulfanen

Zur Untersuchung des quantitativen Abbaus der Sulfane mit Natriumarsenit wurden die in einem organischen Lösungsmittel, wie Chloroform, gelösten Substanzen in überschüssige wässrige Natriumarsenitlösung eingetragen, nach einigen Minuten der entstandene Schwefelwasserstoff durch Zugabe von CdCO_3 als Sulfid gefällt, abfiltriert und jodometrisch bestimmt. Das Filtrat des CdS -Niederschlages enthält das gebildete Monothioarsenat neben überschüssigem Arsenit. Da Arsenit eine direkte Jodtitration des Monothioarsenats stört, wurde seine Bestimmung so vorgenommen, daß man das Filtrat erneut mit CdCO_3 versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, das dabei gebildete CdS abfiltriert und ebenfalls jodometrisch bestimmt. Bei Raumtemperatur tritt eine merkliche Zersetzung einer wässrigen Natriummonothioarsenatlösung in Gegenwart von CdCO_3 erst nach einigen Stunden ein (Versuch 29).

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß man bei ein und demselben Sulfan immer das gleiche Verhältnis von verbrauchter Jodmenge für die Titration des gebildeten Sulfids zu verbrauchter Jodmenge für die Titration des gebildeten Monothioarsenats (ebenfalls als Sulfid bestimmt) erhielt. Beim H_2S_2 betrug es 1:1, beim H_2S_3 1:2 und beim H_2S_4 1:3. Für ein Sulfan der Zusammensetzung H_2S_x ergibt sich demnach ein Verhältnis von 1:(x-1). Das sind genau die Verhältnisse, wie sie in Gleichung 50 Seite 28 gefordert wurden.

3) Arsenitabbau von Thiosulfat

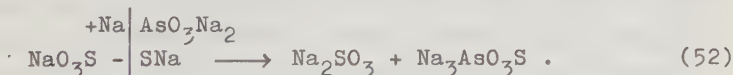
Als nächstes sollte die Einwirkung von Natriumarsenit auf Thiosulfate untersucht werden.

R.F. WEINLAND und A. GUTMANN³⁰⁾ berichten, daß beim Umsetzen einer konzentrierten Lösung von Natriumorthoarsenit und einer solchen von Natriumthiosulfat im Molverhältnis 1:1 schon bei Raumtemperatur eine Reaktion eintritt. Die Lösung erwärmt sich sehr stark und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse, die durch wenig gleichzeitiges abgeschiedenes Arsen dunkelgefärbt ist. Löst man die Masse in Wasser und dampft zur Kristallisation ein, so scheidet sich $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aus, während das Sulfit in der Mutterlauge bleibt. Wendet man weniger konzentrierte Lösungen von Arsenit und Thiosulfat an, so ist zur Umsetzung kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad notwendig. Quantitativ wurde die Reaktion nicht untersucht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den nucleophilen Abbau von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül haben wir die Reaktion zwischen Arsenit und Thiosulfat erneut aufgegriffen. Es sollte geprüft werden, ob die von den Autoren angegebene Bildung von Monothioarsenat und Sulfit reproduzierbar ist und unter welchen Bedingungen sie quantitativ verläuft.

a) Theoretische Überlegungen

Für den Abbau von Natriumthiosulfat durch Natriumorthoarsenit ergibt sich theoretisch folgendes Bild:



Wenn diese Formulierung richtig ist, dann muß aus 1 Mol Natriumthiosulfat bei der Einwirkung von Natriumarsenit immer 1 Mol Natriummonothioarsenat und 1 Mol Natriumsulfit entstehen.

b) Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Natriumarsenit

Konzentrierte wässrige Lösungen von Natriumthiosulfat und tertiärem Natriumarsenit wurden im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben. Die Lösung erwärmte sich sofort sehr stark und erstarrte nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse, die sich klar in Wasser löste. Das von R.F. WEINLAND³⁰⁾ beschriebene Auftreten von metallischem Arsen wurde nicht beobachtet. Eine Probe der Lösung entwickelte nach Ansäuern mit Salzsäure SO_2 und schied Schwefel ab. Nun wurde der Lösung soviel Äthanol zugesetzt bis eine bleibende Trübung eintrat. Nach 1 Stunde wurde der Kristallbrei abgesaugt, zur Reinigung in wenig Wasser gelöst, und wieder mit Äthanol versetzt. Wir führten diese Operation dreimal durch, um anhaftendes Sulfit zu entfernen. Die Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 59°C . Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 7,26%; für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich ein Schwefelgehalt von 7,28%. Die Kristalle lösten sich klar in Wasser. Versetzte man die wässrige Lösung mit CdCO_3 , so bildete sich beim Erwärmen CdS . Die essigsäure Lösung verbrauchte Jod unter Schwefelabscheidung. Es hat sich also bei der Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Natriumarsenit Natriumsulfit und Natriummonothioarsenat gebildet (Versuch 30).

c) Analysenmethode zur Bestimmung von Na_2SO_3 und $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ nebeneinander

Die jodometrische Bestimmung von Natriumsulfit ist schon lange bekannt. Natriummonothioarsenat kann, wie wir auf Seite 22 (siehe auch Versuch 12) beschrieben haben, ebenfalls mit Jod in saurer Lösung bestimmt werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir eine Analysenmethode ausgearbeitet, die es ermöglicht, $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ - und Na_2SO_3 -lösungen, sofern sie keine weiteren reduzierenden Substanzen enthalten (z.B. überschüssiges Arsenit), jodometrisch quantitativ nebeneinander zu analysieren.

Die Analyse wird in 2 aliquoten Teilen durchgeführt. Im Teil 1 bestimmt man die Summe $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 dadurch, daß man die wässrigen Lösungen mit Eisessig ansäuert und

sofort in überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt gibt. Nach ca 5 Minuten titriert man das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurück. Dabei wird der Sulfidschwefel im $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ zu elementarem Schwefel und Sulfit zu Sulfat oxydiert. Im 2. aliquoten Teil bindet man Sulfit mit Formalin, säuert mit Eisessig an, gibt diese Lösung ebenfalls in überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt und titriert nach 2 Minuten das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurück. Dabei wird nur das in der Lösung enthaltene $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ bestimmt. Aus der Differenz von Gesamtjodverbrauch für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 zum Jodverbrauch für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ allein erhält man die Jodmenge, die für die Oxydation von Sulfit zu Sulfat verbraucht wurde und damit die in der Lösung enthaltene Sulfitmenge (Versuch 31).

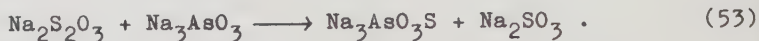
d) Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumarsenit und Natriumthiosulfat

In den folgenden Versuchen haben wir die Reaktion zwischen Natriumarsenit und Natriumthiosulfat quantitativ untersucht.

Zu einer konzentrierten wässrigen Natriumarsenitlösung läßt man die stöchiometrische Menge konzentrierte wässrige Natriumthiosulfatlösung zufließen. Dabei erwärmt sich die Lösung sehr stark und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Kristallbrei aus, der in Wasser gelöst, in einen Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt wird. Die Analyse ergab einen quantitativen Umsatz. Die gefundene Thioarsenat- bzw. Sulfitmengen liegen bei 99,7 bzw. 99,6%. Als Vergleichsanalyse haben wir das gebildete Natriummonothioarsenat durch Versetzen einer abgemessenen Menge der Reaktionslösung mit CdCO_3 und Erwärmen auf dem Wasserbad als CdS bestimmt. Die Analyse ergab einen Umsatz von 99,7%, bezogen auf die Thioarsenatbildung (Versuch 32).

Verwendet man weniger konzentrierte Lösungen an Natriumarsenit und Natriumthiosulfat, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad, damit die Reaktion abläuft. Auch hier zeigen die Ergebnisse, daß bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte die Reaktion quantitativ unter Bildung von Natriumsulfit und Natriummonothioarsenat verläuft (Versuch 33).

Die bisherigen Versuche zeigen eindeutig, daß Natriumthiosulfat und Natriumarsenit, wenn sie in stöchiometrischen Mengen zusammengegeben werden, in wässriger konzentrierter Lösung bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren unter Bildung von Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit nach



Bei weniger konzentrierten Lösungen genügt schon kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad, um eine Reaktion durchzuführen.

Als nächstes sollte nun untersucht werden, was geschieht, wenn Natriumthiosulfat oder Natriumarsenit im Überschuß eingesetzt werden.

e) Quantitative Untersuchung mit Arsenitunterschuß

Der Arsenitabbau des Natriumthiosulfats mit Arsenitunterschuß führte zu keiner quantitativen Umsetzung des Thiosulfats. Es wurde nur soviel Thiosulfat verbraucht wie es das stöchiometrische Verhältnis nach Gl.53 verlangt (Versuch 34).

f) Quantitative Untersuchung mit Arsenitüberschuß

Der Arsenitabbau des Natriumthiosulfats mit einem Arsenitüberschuß führte zu keiner Veränderung der Resultate. Infolge des in der Reaktionslösung noch vorhandenen überschüssigen Arsenits konnte Sulfit nicht jodometrisch bestimmt werden. Wir haben deshalb, nach Entfernen von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ mit CdCO_3 als CdS , das Filtrat mit H_2O_2 versetzt und auf diese Weise die bei der Reaktion gebildete Sulfitmenge als Sulfat bestimmt (Versuch 35).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Natriumarsenit zur Bildung von Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit führt. Die beiden Produkte konnten durch einfache Reaktionen nachgewiesen werden. Natriummonothioarsenat wurde in kristalliner Form erhalten und als solches bestimmt. Natriumsulfit wurde an der SO_2 -Entwicklung beim Ansäuern mit HCl erkannt.

Die quantitativen Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte (Gl.53)

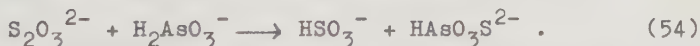
Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit in den geforderten Mengen liefern.

Während in konzentrierter Lösung die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft, ist bei weniger konzentrierten Lösungen Erwärmen auf dem Wasserbad notwendig.

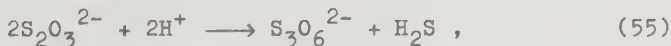
Arsenitüberschuß wie Arsenitunterschuß führen zu keiner Veränderung der Ergebnisse. Der Abbau des Natriumthiosulfats mit Natriumarsenit folgt streng der Stöchiometrie nach Gl.53 (s.S.34).

g) Einwirkung von Natriumarsenit auf Thiosulfate in saurer Lösung

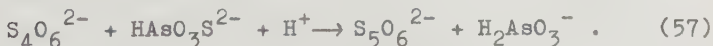
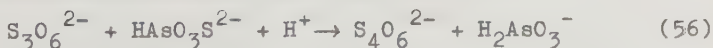
In diesem Zusammenhang sei auf den katalytischen Einfluß der arsenigen Säure auf die Zersetzung des Thiosulfats hingewiesen. So hat bereits Th. SALZER³¹⁾ beobachtet, daß die Zersetzung der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und freiem Schwefel durch Zusatz von Arsenit in Richtung einer Pentathionatbildung stark zurückgedrängt wird. F. RASCHIG³²⁾ hat hieraus eine Methode zur Darstellung von $K_2S_2O_6$ ausgearbeitet. Auch A. KURTENACKER und Mitarbeiter^{33,34,35)} haben sich mit dieser Reaktion eingehend beschäftigt und schließen sich in der Erklärung des Reaktionsschemas der Ansicht von H. BASETT und R.G. DURRANT³⁶⁾ an, die eine intermediäre Bildung von Sulfoxyarsensäure annehmen.



Die Bildung der Polythionate soll dann derart vorsichgehen, daß sich primär Trithionat bildet



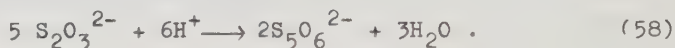
das durch Einwirkung der Sulfoxyarsensäure geschwefelt wird, wobei sich die arsenige Säure zurückbildet.



A. KURTENACKER³⁵⁾ geht in einer 2. Mitteilung von diesem Reaktionsschema ab, da bei der fast quantitativen Bildung von Pentathionat, die aus der Zersetzung der $H_2S_2O_3$

entstandene H_2SO_3 und der nach Gl.55 gebildete H_2S bei Gegenwart von H_3AsO_3 ausschließlich Polythionat ergeben müßte, was durch das Experiment nicht bewiesen werden konnte.

E.H. RIESENFELD und G. SYDOW³⁷⁾ erklären die katalytische Wirkung des Arsens dadurch, daß die nach Gl.57 gebildete Pentathionsäure wegen Mangel an H_2SO_3 nicht zu niederen Polythionaten abgebaut werden kann.

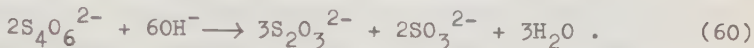
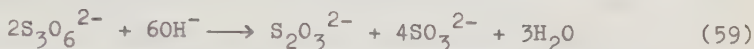


A. KURTENACKER³⁵⁾ konnte jedoch zeigen, daß Thiosulfat in einem HCl-SO_2 -Gemisch mit beträchtlicher Menge H_2SO_3 bei Gegenwart von Arsenit quantitativ in Pentathionat übergeführt wird.

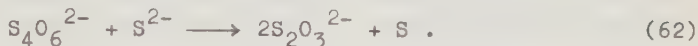
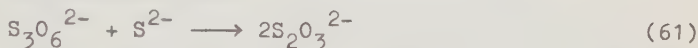
F. FOERSTER und Gg. STÜHMER³⁸⁾ erklären die katalytische Zersetzung des Natriumthiosulfats in Gegenwart von arseniger Säure durch Annahme des komplexen Ions $\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$ als Zwischenprodukt auf Grund seiner Bildung und seines Zerfalls.

4) Arsenitabbau der Sulfan-disulfonsäuren bzw. der Polythionate

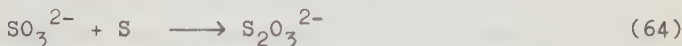
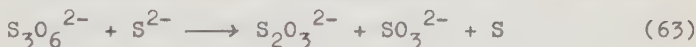
Reaktionen von Polythionaten mit Laugen, Sulfid und Sulfit sind schon lange bekannt^{39,40,41}). So beruht die sogenannte Alkalimethode^{39,40}) darauf, daß die Polythionate beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Thiosulfat und Sulfit zersetzt werden nach:



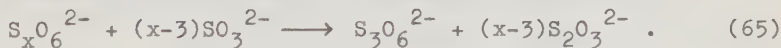
Die Sulfidmethode⁴¹) beruht auf einer Wechselwirkung der Polythionate mit Alkalisulfid:



F. RASCHIG⁴²) konnte zeigen, daß die Reaktion zwischen Tri-thionat und Alkalisulfid stufenweise verläuft, denn es scheidet sich zunächst Schwefel ab, der erst nachträglich unter Bildung von Thiosulfat in Lösung geht.



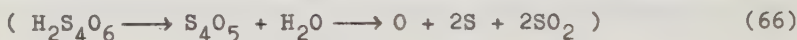
Die Sulfitmethode zum Abbau der Polythionate wird nach A. KURTENACKER⁶) nach folgender Gleichung formuliert:



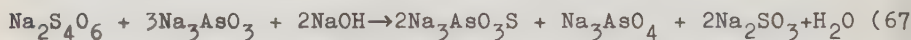
A. GUTMANN⁴³) berichtet bereits über eine Reaktion der Polythionate mit Natriumorthoarsenit. Er hat gefunden, daß wenn man z.B. wässrige Lösungen von Natriumtetrathionat, Natriumarsenit und Natriumhydroxyd im Molverhältnis 1:3:2 zusammengibt und diese Lösung auf dem Wasserbad konzentriert, an der Oberfläche das Ausscheiden von Kristallen beobachtet, die Natriumsulfit darstellen. Trennt man hiervon und läßt die Mutterlauge über Schwefelsäure verdunsten, so kristallisiert $Na_3AsO_3 \cdot 12H_2O$ und zuletzt Natriumarsenat aus. Die Reaktionsprodukte konnten qualitativ nachgewiesen werden. Bringt man Natriumarsenit und Natriumtetrathionat in anderen Gewichtsverhältnissen zusammen (z.B. Tetrathionatüber- bzw.

Tetrathionatunterschluß), so verläuft die Reaktion nicht anders und immer lassen sich Natriumsulfit, Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumarsenat isolieren. Eine Bildung von Sulfat und Sulfarsenat wurde niemals beobachtet.

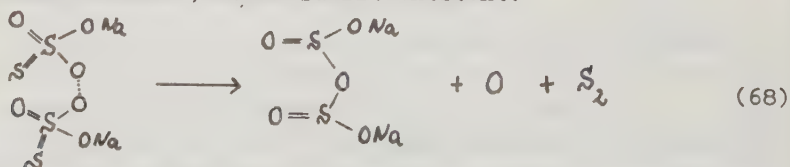
Quantitativ wurde nur die gebildete Arsenatmenge bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, daß pro Mol Tetrathionat bei seinem Zerfall stets ein Mol Arsenat gebildet wird, mag Tetrathionat oder das Arsenit im Überschuß sein. A. GUTMANN⁴³⁾ erklärt die Bildung des Arsenats so, daß Tetrathionat ein Sauerstoffatom an das Arsenit abgibt und schließt aus den isolierten Reaktionsprodukten auf einen Zerfall der Tetrathionsäure in



und formuliert die Reaktion zwischen Natriumtetrathionat und Natriumarsenit nach:



Mit der schon damals üblichen Formulierung der Tetrathionate als Verbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül konnte A. GUTMANN⁴³⁾ ihre Zersetzung durch Arsenit nicht in Einklang bringen und formuliert deshalb die Tetrathionsäure als eine Überschwefelsäure mit Ersatz von zwei doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatomen durch Schwefel, wobei die Säure unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln so zerfällt wie er es für das Tetrathionat beobachtet hat, nämlich unter Abgabe von einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Schwefel, wobei Sulfit entsteht.



Diese Formulierung des Reaktionsmechanismus ist sicher falsch, denn die Polythionate sind eindeutig aus unverzweigten Ketten mit Schwefel-Schwefel-Bindungen aufgebaut.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Abbau von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül mit nucleophilen Agenzien haben wir die Reaktion zwischen Polythionaten und Arsenit erneut untersucht. Es

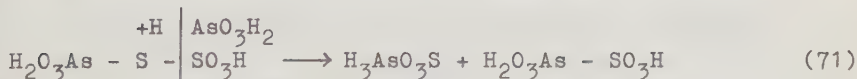
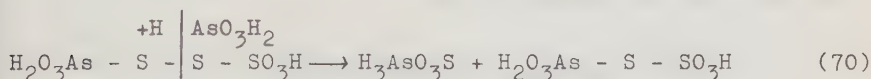
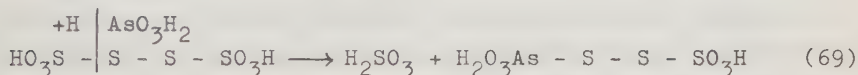
sollte geprüft werden, unter welchen Bedingungen die Reaktion abläuft und ob die Reaktionsprodukte quantitativ erfaßt werden können. Schließlich sollte die Untersuchung bis zum Hexathionat ausgedehnt werden.

a) Theoretische Überlegungen zum Arsenitabbau der Sulfan-disulfonsäuren bzw. der Polythionate

Die Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren mit Sulfit und Cyanid wurden als eine Art Verseifungsvorgang gedeutet, bei dem die Schwefelketten unter Anlagerung der ionogenen Bestandteile der verseifenden (nucleophilen) Substanzen an die entstehenden freien Enden aufgespalten werden. Welche Produkte müßten bei einem Arsenitabbau zu erwarten sein, wenn wir den Abbau als einen Eingriff des nucleophilen Agens auf die Schwefelketten deuten?

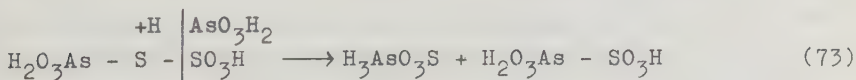
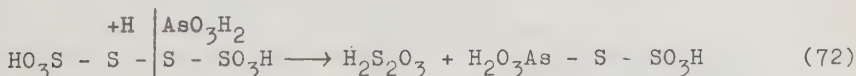
Wir formulieren den Abbau für die Tetrathionsäure.

α) Greift das Arsenition zwischen den Schwefelatomen 1 und 2 ein, dann ergibt sich:



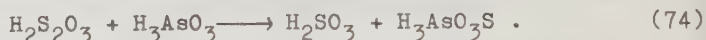
wobei $\text{H}_2\text{O}_3\text{As}-\text{SO}_3\text{H}$ vermutlich hydrolytisch gespalten wird zu H_3AsO_4 und H_2SO_3 .

β) Greift das Arsenition zwischen den Schwefelatomen 2 und 3 ein, dann ergibt sich:

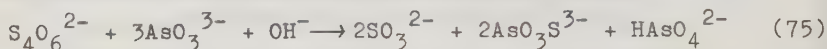


wobei $\text{H}_2\text{O}_3\text{As}-\text{SO}_3\text{H}$ vermutlich wieder hydrolytisch gespalten wird zu H_3AsO_4 und H_2SO_3 .

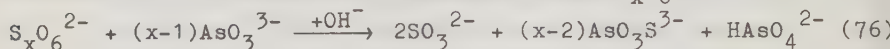
Die nach Gl.72 gebildete Thioschwefelsäure reagiert aber, wie wir gesehen haben (s.S.33), ebenfalls mit dem Arsenit- ion unter Bildung von Sulfit und Monothioarsenat.



Für α) und β) erhält man folgende Bruttogleichung:



und für ein Polythionat der Zusammensetzung $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$:



D.h., wenn diese Formulierung richtig ist, muß aus einem Mol Polythionat bei der Reaktion mit Arsenit neben zwei Mol Sulfit und einem Mol Arsenat von der Kettenlänge des Polythionats abhängige Mengen Monothioarsenat entstehen; beim Trithionat 1 Mol, beim Tetrathionat 2 Mol, beim Pentathionat 3 Mol usw.

Wir richteten unser Hauptaugenmerk vor allem auf die bei der Reaktion gebildete Monothioarsenatmenge, denn nur sie allein kann Aufschluß über die Kettenlänge des eingesetzten Polythionats geben und eine weitere Stütze für die Hypothese des nucleophilen Abbaus bringen.

b) Quantitative Untersuchung

Als erstes haben wir die Reaktion zwischen Natriumtetra- thionat und Natriumarsenit geprüft.

Man gibt wässrige Lösungen von Natriumarsenit und Natrium- tetrathionat im Molverhältnis 3:1 zusammen, erwärmt ca 30 Minuten auf dem Wasserbad, läßt Abkühlen und füllt die Reaktionslösung in einen Meßkolben.

Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte, die qualitativ eindeutig nachgewiesen werden konnten, wurde wie folgt durchgeführt.

Man gibt zu einer abgemessenen Menge Reaktionslösung festes CdCO_3 , erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert das gebildete CdS mit überschüssigem CdCO_3 ab, wäscht mehrmals mit Wasser gut aus und bestimmt das Sulfid jodometrisch.

Diese Analyse ergibt die bei der Reaktion gebildete Monothioarsenatmenge.

Im Filtrat des CdS-Niederschlages wird durch Zugabe von H_2O_2 das Sulfit zu Sulfat oxydiert, mit BaCl_2 als BaSO_4 gefällt und als solches bestimmt.

In einer weiteren Probe fällt man das Arsenat als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, fällt um und verglüht zu Pyroarsenat. Monothioarsenat gibt keine Fällung.

Die Ergebnisse zeigen, daß pro Mol Tetrathionat 2 Mol Monothioarsenat, 2 Mol Sulfit und 1 Mol Arsenat gebildet werden (Versuch 36).

Ein Arsenitüberschuß brachte keine Veränderung der Resultate (Versuch 37).

In den folgenden Versuchen haben wir nur noch die gebildete Monothioarsenatmenge bestimmt.

Während Trithionat durch Sulfit nicht abgebaut wird, zeigte die Reaktion mit Arsenit, daß pro Mol Trithionat ein Mol Monothioarsenat im Reaktionsgut gefunden wurde, was mit der postulierten Gl.76 (s.S.40) voll in Einklang steht (Versuch 38).

Als nächstes haben wir die Reaktion zwischen Kaliumpentathionat und Kaliumarsenit untersucht. Nach Gl.76 (s.S.40) müßten dabei 3 Mol Monothioarsenat entstehen. Die Analyse des Reaktionsgutes ergab, daß tatsächlich 3 Mol Monothioarsenat gebildet werden (Versuch 39).

Wir haben zum Schluß auch noch die Einwirkung von Kaliumarsenit auf Kaliumhexathionat geprüft. Hier zeigten die Ergebnisse, daß pro Mol Hexathionat 4 Mol Monothioarsenat gebildet werden, was vollkommen mit der postulierten Gl.76 (s.S.40) in Einklang steht (Versuch 40).

Es scheint somit bei der Reaktion der kettenförmig gebauten Polythionate mit Arsenit in wässriger Lösung der gleiche in einzelnen Stufen verlaufende Abbaumechanismus vorzuliegen wie beim Arsenitabbau des elementaren Schwefels und der Sulfane, d.h. eine Aufspaltung der S-S-Ketten durch nucleophile Agenzien. Da Trithionat keinen Sulfitabbau eingeht,

mit Arsenit dagegen reagiert, kann man dahin deuten, daß der nucleophile Charakter des Arsenitions größer als der des Sulfitons ist.

Die Reaktion der Polythionate mit Arsenit ist eine weitere Stütze der Hypothese des nucleophilen Abbaus von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül.

IV. Antimonitabbau von Schwefelketten

Die Untersuchungen, ob kettenförmig gebaute Schwefelverbindungen einen Antimonitabbau eingehen, scheiterten daran, daß Antimontrioxyd nur mit einem sehr großen Überschuß Alkalihydroxyd in Lösung gebracht werden kann. D.h. wir haben in der Lösung neben Antimonit zusätzlich einen großen Überschuß an Hydroxylionen, die sich ebenfalls an der Reaktion beteiligen, so daß man nicht unterscheiden kann, wodurch ein eventuell stattfindender Abbau bewirkt wird.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs bei der nur in Gegenwart eines großen Alkaliüberschusses eintretenden Antimonitbildung beim Lösen von Sb_2O_3 in Alkalilaugen geht I. PENS⁴⁴⁾ von der Annahme aus, daß das in Wasser sehr schwer lösliche Sb_2O_3 über verschiedene Zwischenstadien in metaantimonige Säure, HSbO_2 , übergeht, die in dem Maße ihrer Bildung mit Alkali reagiert.

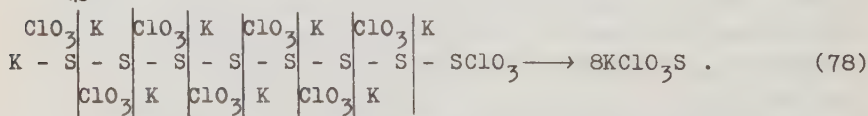
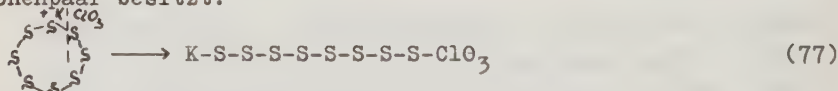
Dagegen sind die von H. BRINTZINGER und I. WALLACH⁴⁵⁾ mit Hilfe der Dialysemethode experimentell bestimmten Ionengewichte von Kaliumantimonit in alkalischer Lösung weder mit der Annahme von Meta- noch von Orthoverbindungen vereinbar, sondern lassen auf das Vorliegen von Hydroxoionen schließen. Das Vorliegen von $(\text{Sb}(\text{OH})_4)^-$ in alkalischer Lösung wurde von H. BRINTZINGER⁴⁶⁾ in weiteren Untersuchungen bestätigt.

V. Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalichloraten auf Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefel-
atomen im Molekül

Als nächstes sollte geprüft werden, ob der nucleophile Charakter des Chlorations ausreicht, um Schwefelketten abzubauen.

I. AMIEL⁴⁷⁾ berichtet, daß Alkalichlorate in Gegenwart von Wasser nicht auf Schwefel einwirken. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 160°C im evakuierten und verschlossenen Rohr ist eine schwache Reaktion unter Bildung von Sulfat zu erkennen. Durch Erdalkalichlorate dagegen wird Schwefel in Gegenwart von wenig Wasser beim Erwärmen oxydiert und chloriert.

Welches Reaktionsprodukt müßte zu erwarten sein, wenn das Chloration elementaren Schwefel nucleophil abbaut? Rein formal besteht die Möglichkeit der Anlagerung eines Schwefelatoms an das Chloration, da letzteres noch ein freies Elektronenpaar besitzt.



Es entstünde dabei ein Thioperchlorat, das in wässriger Lösung vermutlich unbeständig ist und zu Schwefelwasserstoff und Perchlorat hydrolysiert würde. Wenn es gelänge, wenigstens die Hydrolyseprodukte nachzuweisen, könnte man dies als einen Beweis für eine stattgefundene Reaktion deuten und damit den nucleophilen Charakter des Chlorations beweisen.

Es sollte zunächst geprüft werden, ob der nucleophile Charakter des Chlorations ausreicht, elementaren Schwefel abzubauen.

Gibt man zu einer wässrigen Kaliumchloratlösung eine Lösung von Schwefel in Chloroform und homogenisiert mit Aceton bzw. Methanol oder Äthanol, so scheidet sich sofort Schwefel aus. Eine vorübergehende Gelbfärbung, die auf eine Aufspaltung des Schwefelringes unter Bildung von S-S-Ketten hinweisen würde, konnte nicht beobachtet werden. Weder bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen war eine Reaktion eingetreten. Eine

Schwefelwasserstoffentwicklung konnte nicht nachgewiesen werden. Versetzt man die homogenisierte Lösung mit festem CdCO_3 , so tritt keine CdS -Bildung ein (Versuch 41a).

Der nucleophile Charakter des Chlorations scheint doch nur sehr schwach ausgeprägt zu sein.

Da selbst unter den besonders günstigen Bedingungen in homogener Lösung keine Reaktion beobachtet werden konnte, war es nicht verwunderlich, daß sowohl in organisch-wässriger wie in wässriger Lösung, auch beim Erhitzen, kein Abbau des elementaren Schwefels eintrat. Zusatz von Netzmittel brachte ebenfalls keinen Erfolg (Versuch 41b und 41c).

Kocht man elementaren Schwefel mit wässriger Kaliumchloratlösung längere Zeit, so entwickelt sich nach ca 30 Minuten etwas Schwefelwasserstoff, der mit Bleiacetatpapier nachgewiesen werden konnte. Man kann das aber nicht als eine stattgefundene Reaktion deuten, denn ein Blindversuch zeigte, daß schon Wasser allein denselben Effekt hervorruft. Außerdem blieb nahezu der gesamte Schwefel in der Lösung zurück (Versuch 41d).

Wir haben noch die Einwirkung von Kaliumchlorat auf Polythionate geprüft. Die Ergebnisse zeigen, daß wässrige Lösungen von Tri-, Tetra- und Pentathionat weder bei Raumtemperatur noch beim Erhitzen mit Kaliumchlorat reagieren. Bei den Untersuchungen mit Tri- und Tetrathionat konnte keine H_2S -Entwicklung beobachtet werden. Bei Pentathionat dagegen ließ sich etwas Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Grund liegt darin, daß bei längerem Erhitzen Pentathionat sich unter Schwefelabscheidung zersetzt. Schwefel entwickelt beim Kochen mit Wasser etwas H_2S und täuscht dadurch eine stattgefundene Reaktion mit Chlorat vor (Versuch 42).

Die Versuche zeigen, daß der nucleophile Charakter des Chlorations nicht ausreicht, um Schwefelketten abzubauen. Es scheint auch sehr unwahrscheinlich, daß Chlorat gegenüber Schwefelverbindungen als Reduktionsmittel wirkt, denn als solches müßte es auftreten, wenn Schwefelketten nucleophil abgebaut werden sollen. Es ist auch bekannt, daß Chlorate in wässriger Lösung nicht durch einfaches Kochen zu Perchloraten oxydiert werden können.

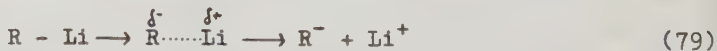
VI. Reaktionen von Schwefelketten mit Carbanionen

1) Literatur und Allgemeines

Die bisherigen Untersuchungen der Reaktionen zwischen Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül wie S_8 , Sulfane und Polythionate mit nucleophilen Agenzien wie Natriumsulfit, Natriumcyanid, Natriumnitrit und Natriumarsenit haben gezeigt, daß sie alle unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachtet werden können. Es handelt sich bei diesen verschiedenartigen Umsetzungen immer um die Aufspaltung der Schwefel-Schwefel-Bindungen und nachfolgenden stufenweisen Abbau der Schwefelketten durch die erwähnten nucleophilen Substanzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Untersuchungen auch auf nucleophil reagierende organische Agenzien ausgedehnt werden, wie wir sie z.B. in den metallorganischen Verbindungen und Grignardreagenzien vorliegen haben. Es galt zu prüfen, ob diese Verbindungen in der Lage sind, ähnlich den erwähnten anorganischen nucleophilen Agenzien, Kettenschwefel abzubauen.

In nucleophil (anionoid) reagierenden Kohlenstoffverbindungen besitzt das Kohlenstoffatom infolge seiner Vierbindigkeit nur sehr selten ein ungebundenes Elektronenpaar. Hier kann eine nucleophile Reaktionsfähigkeit nur in den aktiven Grenzstrukturen mesomerer Systeme oder in den aktiven ionogenen Grenzstrukturen der metallorganischen Verbindungen auftreten.



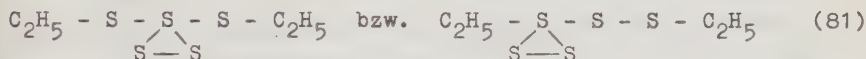
Als Verbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül boten sich die Diaryl- bzw. Dialkylsulfane an.

Die Struktur der Dialkyl- und Diarylsulfane⁴⁸⁾ ist seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Während man früher auf Grund verschiedener physikalischer und chemischer Eigenschaften für die höheren Sulfide eine verzweigte Kettenstruktur als wahrscheinlich angesehen hatte,

neigt man heute mehr zu der Ansicht, daß diese Stoffe aus unverzweigten kettenförmig gebauten Molekülen bestehen. Für die Disulfide folgt diese Struktur aus ihrer Bildung durch Oxydation von Mercaptanen sowie aus den Molekülspektren⁴⁹⁾ und Elektronenbeugungsdiagrammen⁵⁰⁾. Ebenso ergibt sich z.B. durch Elektronenbeugung an Trisulfiden die Kettenstruktur dieser Verbindungen⁵¹⁾.

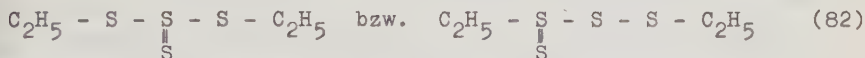
Die leichte Abspaltbarkeit von 2 oder 3 Schwefelatomen aus Tetra- und Pentasulfiden sowie die Ergebnisse von Refraktions-, Viscositäts- und Parachorbestimmungen an Tetra- und Pentasulfiden wurden von verschiedenen Forschern^{52,53)} als Beweis für eine verzweigte Struktur dieser Molekeln gedeutet.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glauben G.R. LEVI und A. BARONI⁵⁴⁾ in der Isolierung zweier isomerer Diäthylpentasulfane gefunden zu haben, denen sie die Struktur



zuschreiben.

Für Diäthyltetrasulfan schlagen die Autoren folgende Struktur vor:

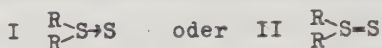


Es gelang ihnen jedoch nicht, die entsprechenden Isomeren zu isolieren.

Eine Vielzahl vor allem neuerer Untersuchungsergebnisse widersprechen der Auffassung einer verzweigten Struktur der Dialkyl- bzw. Diarylsulfane. Die Bildung bzw. Darstellung von Tetrasulfiden aus Mercaptanen und S_2Cl_2 spricht für unverzweigte Molekeln, da der kettenförmige Bau von S_2Cl_2 als erwiesen gilt.

Auch das UV-Spektrum des Diäthyltetrasulfans⁵⁵⁾ sowie die Tatsache, daß bei molekülspektroskopischen Untersuchungen niemals eine der S=S Doppelbindung entsprechende Frequenz gefunden wurde, sind mit einer Ringstruktur oder Kettenverzweigung nicht vereinbar.

O. FOSS³⁾ zeigte, daß Strukturen der Art



überhaupt unwahrscheinlich sind. Eine koordinative Bindung der Art I wäre nur zu erwarten, wenn die Elektronegativität des Donorschwefelatoms durch die Radikale R stark geschwächt wäre. Daß selbst starke Donatorgruppen wie C_2H_5 dies nicht ausreichend bewirken, zeigt sich darin, daß auch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ⁵⁶⁾ nur in einer unverzweigten Form existiert und kein Isomeres mit verzweigter Struktur darstellbar ist.

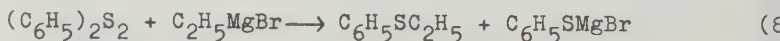
Eine Doppelbindung der Form II ist unwahrscheinlich, da sie eine Ausdehnung der Valenzschale des Schwefels über das Oktett hinaus erfordert und dies auf Grund des bekannten Materials gegenüber Schwefelatomen als Acceptoren nicht stattfindet.

F. FEHER und Mitarbeiter⁵⁶⁾ haben sich in jüngster Zeit in eingehenden Untersuchungen mit diesem Problem beschäftigt. Dichte-, Viskositäts- und Refraktionsmessungen sowie Ramanspektren entsprechen in jeder Hinsicht den bei den Sulfanen und Chlorsulfanen erhaltenen Ergebnissen⁵⁷⁾.

Über Reaktionen organischer Sulfide mit metallorganischen Verbindungen wird in der Literatur in zahlreichen Veröffentlichungen berichtet. So hat bereits H. WUYTS⁵⁸⁾ gefunden, daß Alkyl- und Arylmagnesiumbromide Diäthyl- und Diphenyldisulfide spalten und gibt folgende allgemeine Reaktionsgleichung an:



Für die Reaktion von Diphenyldisulfid mit Äthylmagnesiumbromid ergibt sich:

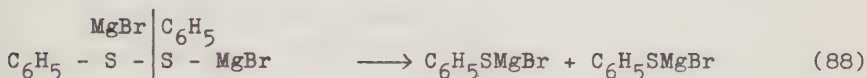
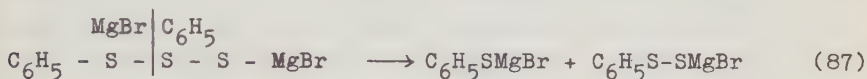
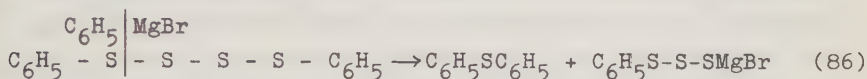


A. SCHÖNBERG und Mitarbeiter⁵⁹⁾ zeigten, daß Phenyllithium Diäthyl- und Diphenyldisulfide spalten unter Bildung von Sulfiden und Mercaptiden.

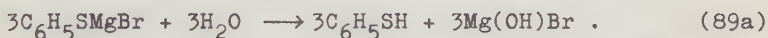
Es sollte nun untersucht werden, ob Diphenyltetrasulfid mit Phenylmagnesiumbromid reagiert und wenn, unter welchen Bedingungen die Reaktion abläuft und was deren Endprodukte sind.

2) Theoretische Deutung

Nimmt man an, daß Phenylmagnesiumbromid mit Diphenyltetrasulfid gleich reagiert wie z.B. Cyanid oder Sulfit mit Hydrogensulfanen, dann ergibt sich theoretisch folgendes Bild:

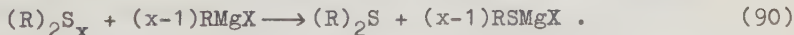


Bruttogleichung:



Das bedeutet, daß aus einem Mol Diphenyltetrasulfid ein Mol Diphenylsulfid und drei Mol Thiophenol sich bilden müßten, wenn die Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien richtig ist.

Die allgemeine Gleichung für den Abbau von Dialkyl- bzw. Diarylpolysulfiden mit Grignardverbindungen lautet demnach:



D.h. aus 1 Mol Dialkyl- bzw. Diarylpolysulfid muß bei der Reaktion mit Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden immer 1 Mol Sulfid und von der Kettenlänge des Polysulfids abhängige Mengen Merkaptid entstehen.

3) Qualitative Untersuchung

Diphenyltetrasulfid wurde nach einer Vorschrift von H. LECHER⁶⁰ dargestellt (Versuch 43).

Zunächst wurde qualitativ geprüft, ob zwischen Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung eine Reaktion stattfindet.

Man läßt eine ätherische Lösung von Diphenyltetrasulfid in vorgelegte Phenylmagnesiumbromidlösung tropfen. Außer einer leichten Erwärmung läßt sich nach außen keine Reaktion feststellen. Die klare, schwach gelb gefärbte Lösung wurde, um überschüssigen Grignard zu zersetzen und um das Thiol aus dem Merkaptid freizumachen, unter Eiskühlung mit Wasser und zur Auflösung des dabei ausfallenden Magnesiumhydroxyds mit Salzsäure versetzt. Es bilden sich zwei Phasen, die durch Äthanol homogenisiert werden können. Die homogenisierte Lösung verbraucht Jod und zeigt typischen Thiophenolgeruch (Versuch 44).

4) Analysenverfahren zur Bestimmung von Diphenylsulfid und Thiophenol nebeneinander

Ehe die quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid in Angriff genommen werden konnte, mußte zunächst ein analytisches Problem geklärt werden. Es galt zu prüfen, ob Diphenylsulfid und Thiophenol nebeneinander quantitativ bestimmt werden können, da diese beiden Stoffe die Endprodukte dieser Reaktion sind (Gl.89 und 89a, s.S.49).

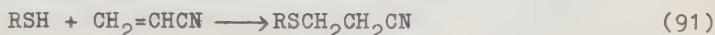
B. JASELSKIS⁶¹) berichtet, daß Mischungen von n-Alkylmerkaptanen und Dialkylsulfiden titrimetrisch in zwei aliquoten Teilen bestimmt werden können. Im 1. Teil bestimmt man das Merkaptan direkt jodometrisch. Im 2. Teil wird das Merkaptan im basischen Medium durch Addition an Acrylnitril in ein Sulfid übergeführt und in saurer Lösung mit Bromat-Bromid-Lösung titriert. Die Menge des Dialkylsulfids erhält man durch Differenzbildung.

Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung von RSH (Thiolen) sowohl der Alkyl- als auch der Arylverbindungen ist von

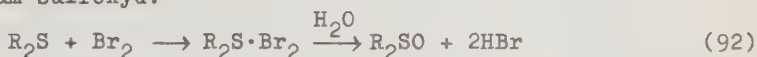
P. KLASON und T. CARLSON⁶²⁾ entwickelt worden, indem man sie mit Jod bestimmt.

I.W. KIMBALL, R.L. KRAMER und E.E. REID⁶³⁾ haben die Untersuchungen von P. KLASON⁶²⁾ bestätigt und auf eine Vielzahl von Thiolen übertragen.

Die Reaktion zwischen Acrylnitril und Arylmerkaptanen (Thiophenol) ist von C.D. HURD und L.L. GERSHBEIN⁶⁴⁾ untersucht worden, wobei die Addition in Gegenwart von Alkali quantitativ verläuft.



Die Bestimmung von Alkyl- bzw. Arylsulfiden durch eingestellte Bromat-Bromid-Lösung ist von S. SEGGIA und R.L. EDSBERG⁶⁵⁾ beschrieben worden. Die Reaktion ist eine Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd.



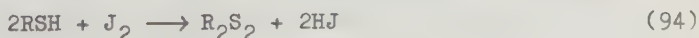
Dabei ist zu beachten, daß man das Sulfid nicht in überschüssige Bromat-Bromid-Lösung gibt und anschließend zurücktitriert. Man erhält so stets zu hohe und verschiedene Resultate. Denn dabei ist nicht nur die Gefahr einer Substitution gegeben, sondern es findet auch teilweise Oxydation der Sulfoxyde zu den Sulfonen statt.



Diese Reaktion verläuft bei Raumtemperatur langsam und unvollständig. Vermeidet man aber einen Überschuß an Bromat-Bromid (Br_2), so tritt keine dieser Nebenreaktionen ein.

Über eine Bestimmung von Diphenylsulfid und Thiophenol nebeneinander ist in der Literatur nichts erwähnt.

Zunächst wurde Thiophenol jodometrisch in äthanolischer Lösung bestimmt. Den Endpunkt der Titration erkennt man am Auftreten von freiem Jod, das die Lösung sofort gelb färbt.



Der Fehler liegt unter 0,5% (Versuch 45a).

Anschließend wurde Thiophenol bromometrisch bestimmt.

Thiophenol wird in Äthanol gelöst, mit 10%iger KOH versetzt, Acrylnitril zugefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach ca 5 Minuten wird die Lösung mit HCl-CH₃COOH angesäuert und mit 0,1n Bromat-Bromid-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.



Die Ergebnisse zeigen, daß Thiophenol quantitativ bromometrisch bestimmt werden kann. Der Fehler liegt unter 1% (Versuch 45b).

In einem weiteren Versuch wurde Diphenylsulfid direkt bromometrisch bestimmt.



Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion quantitativ verläuft. Der Fehler liegt unter 1% (Versuch 46).

Nun wurden abgemessene Mengen Thiophenol und Diphenylsulfid in einen Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt. Zur Thiophenolbestimmung wurde eine abgemessene Menge der aufgefüllten Lösung in einen Titrierkolben zu Äthanol vorgelegt, mit Eisessig versetzt und direkt mit 0,1n Jodlösung titriert.

In einer 2. Probe wurde die gleiche Menge der aufgefüllten Lösung in einen Titrierkolben zu Äthanol vorgelegt, mit KOH-Lösung versetzt, Acrylnitril zugefügt und gut umgeschüttelt. Nach ca 5 Minuten wurde mit HCl-CH₃COOH angesäuert und mit 0,1n Bromat-Bromid-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert. Die Menge des in der Lösung vorhandenen Diphenylsulfids ergibt sich durch Differenzbildung nach folgender Formel:

$$\text{Diphenylsulfid(mg)} = (\text{ml BrO}_3^-\text{Br}^- - 2(\text{ml J}_2)) \cdot F$$

Dabei bedeutet F den Faktor von 1ml 0,1n Bromat-Bromid-Lösung für Diphenylsulfid. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Mischungen von Thiophenol und Diphenylsulfid quantitativ titrimetrisch in zwei aliquoten Teilen bestimmt werden

können. Im ersten Teil wird Thiophenol direkt jodometrisch bestimmt. Der zweite Teil wird nach Addition des Thiophenols an Acrylnitril mit Bromat-Bromid-Lösung in saurer Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert. Die Menge des Diphenylsulfids wird durch Differenzbildung erhalten. Der Fehler liegt unter 1% (Versuch 47).

5) Quantitative Untersuchung

Nachdem das Analysenproblem auf eine sehr einfache und elegante Weise geklärt war, sollte nun die Reaktion zwischen Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid quantitativ untersucht werden.

Eine abgewogene Menge Diphenyltetrasulfid wurde in absolutem Äther gelöst und zu vorgelegter überschüssiger Phenylmagnesiumbromidlösung langsam getropft. Außer einer Erwärmung war kein äußeres Zeichen einer Reaktion zu erkennen. Nach dem Zutropfen der Diphenyltetrasulfanlösung wurde die klare Reaktionslösung noch 5-10 Minuten bis zum Sieden des Äthers erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgut und überschüssiger Grignard unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und zur Lösung des dabei ausfallenden Magnesiumhydroxyds Salzsäure zugefügt. Hierbei bildeten sich zwei Phasen. Die ätherische Schicht war schwach gelb gefärbt. Die beiden Phasen wurden mit Äthanol homogenisiert, in einen Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt. Die Bestimmung erfolgte wie in Versuch 47 beschrieben.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid quantitativ verläuft. Bei einer Einwage von 690mg Diphenyltetrasulfid sind theoretisch nach Gl.89 (s.S.49) 807,46mg Thiophenol und 455,05mg Diphenylsulfid zu erwarten; gefunden wurden 807,0 bzw. 809,75mg Thiophenol und 451,68 bzw. 454,0mg Diphenylsulfid. Der Fehler liegt also unter 1%. Außerdem wurde ein Verhältnis von Thiophenol zu Diphenylsulfid wie 3,02:1 bzw. 3,01:1 ermittelt, wie es die Theorie des stufenweisen Abbaus (s.S.49) verlangt (Versuch 48).

Daß die Ergebnisse reproduzierbar sind, bestätigte ein zweiter Versuch. Das Verhältnis von Thiophenol zu Diphenylsulfid

lautete hier 3,01:1 bzw. 3,04:1 (Versuch 49).

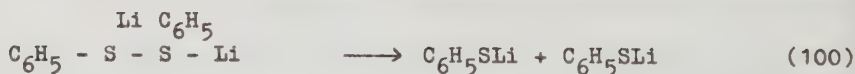
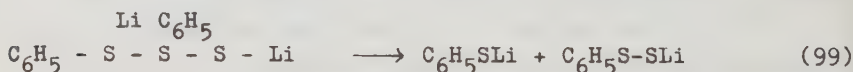
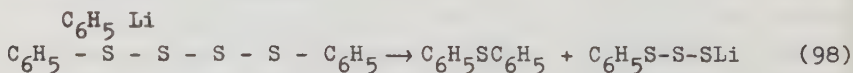
Die Versuche zeigen eindeutig, daß Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid quantitativ miteinander reagieren unter Bildung der nach Gl.89 (s.S.49) geforderten Mengen Diphenylsulfid und Thiophenol. Diese erstmals untersuchte Reaktion ist eine weitere Stütze der Hypothese des nucleophilen Abbaus von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül. Sie beweist gleichzeitig den kettenförmigen Aufbau des Diphenyltetrasulfans.

6) Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Phenyllithium

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den nucleophilen Abbau von Schwefelketten sollte weiter geprüft werden, ob Phenyllithium mit Diphenyltetrasulfid reagiert.

a) Theoretische Deutung

Nimmt man an, daß Phenyllithium mit Diphenyltetrasulfid gleich reagiert wie Phenylmagnesiumbromid, so ergibt sich folgendes Bild:



Bruttogleichung:



Das bedeutet, daß bei der Reaktion von einem Mol Diphenyltetrasulfid mit Phenyllithium ein Mol Diphenylsulfid und drei Mol Thiophenol sich bilden müßten.

b) Quantitative Untersuchung

Der folgende Versuch wurde im Prinzip gleich durchgeführt wie die bereits beschriebenen quantitativen Untersuchungen mit Phenylmagnesiumbromid.

Es wurde Diphenyltetrasulfid in Äther gelöst und in vorgelegte Phenyllithiumlösung, dargestellt aus Lithiummetall und Brombenzol, getropft. Die Zersetzung und Analyse des Reaktionsgutes erfolgte wie in Versuch 48.

Die Ergebnisse zeigen, daß Phenyllithium Diphenyltetrasulfid quantitativ unter Bildung der nach Gleichung 101 und 101a geforderten Mengen Thiophenol und Diphenylsulfid abbaut. Als Verhältnis von gebildetem Thiophenol zu gebildetem Diphenylsulfid wurde 2,97:1 bzw. 3,03:1 ermittelt, wie es die Theorie verlangt (Versuch 50).

VII. Elementarer Schwefel und Carbanionen

Die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Grignardverbindungen ist schon lange bekannt. So haben H. WUYTS und G. COSYNS⁶⁶⁾ bereits 1903 gefunden, daß Schwefelblumen in eine ätherische Grignardlösung gebracht sehr heftig reagieren. Nach anschließender Hydrolyse erhielten sie als Reaktionsprodukt Merkaptane, in geringen Mengen Disulfide und im Falle von Phenylmagnesiumbromid auch etwas Diphenylsulfid. H. WUYTS und G. COSYNS⁶⁷⁾ schreiben die Diphenylsulfidbildung einer Sekundärreaktion zu. Sie zeigen, daß Phenylmagnesiumbromid mit Diphenyldisulfid unter Bildung von Diphenylsulfid und Thiophenolat reagiert.



In einer späteren Arbeit berichtet H. WUYTS⁶⁸⁾ über den Mechanismus der Einwirkung von Schwefel auf Organomagnesiumverbindungen. Als Hauptreaktion formuliert der Autor die Bildung des Thiols nach:



Die bei der Hydrolyse beobachtete Schwefelwasserstoffentwicklung führt er auf die gleichzeitig stattfindende Nebenreaktion



zurück, wobei $S(MgX)_2$ nach



zersetzt wird.

Die Bildung von Diphenylsulfid kommt dadurch zustande, daß das nach Gl.104 gebildete Disulfid mit noch vorhandenem Grignard in Reaktion tritt.



F. TABOURY^{69,70,71,72)} hat eine Reihe von Arylmagnesiumhalogeniden mit elementarem Schwefel umgesetzt und kommt zum gleichen Ergebnis wie H. WUYTS⁶⁸⁾.

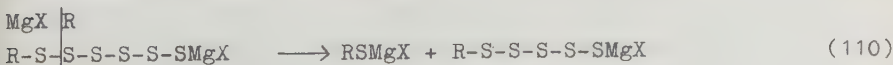
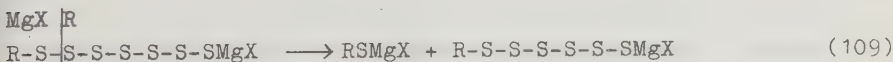
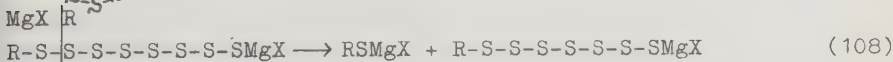
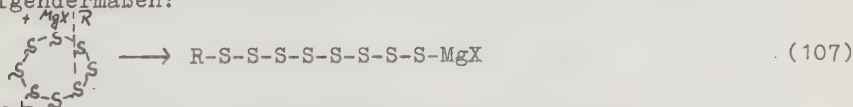
H. RHEINBOLDT, F. MOTT und E. MOTZKUS⁷³⁾ haben sich sehr ausführlich mit der Darstellung von tertiärem Butylmerkaptan "durch Schwefelung der Grignardverbindung" beschäftigt. Die Autoren fanden, daß es nicht möglich ist, Schwefel quantitativ zu Merkaptan umzusetzen. Die Bildung von Nebenprodukten ließ sich trotz besonderer Vorsichtsmaßnahmen (H_2 -Atmosphäre, langsames Eintragen des Schwefels, Schwefelunterschuß) nicht vermeiden.

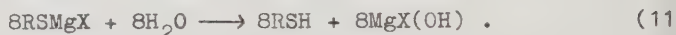
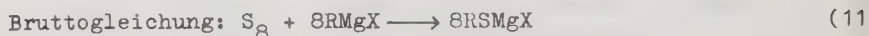
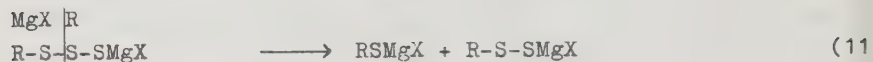
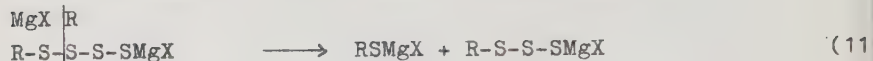
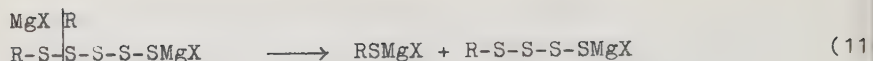
Von den zahlreichen Darstellungen der Merkaptane aus elementarem Schwefel und den entsprechenden Grignardverbindungen seien erwähnt: Cyclohexylmerkaptan⁷⁴⁾, Triphenylvinylmerkaptan⁷⁵⁾, Fluorthiophenol⁷⁶⁾ und alicyclische Merkaptane⁷⁷⁾. Auch Lithiumorganische Verbindungen reagieren mit elementarem Schwefel unter Bildung von Merkaptanen⁷⁸⁾.

Die von H. WUYTS⁶⁸⁾ angegebene Gl.103 der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Grignardverbindungen gibt die tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig wieder, denn Schwefel liegt in elementarer Form niemals atomar vor, sondern ist als S_8 -Molekel zu formulieren.

1) Deutung der Reaktion von elementarem Schwefel mit Grignardverbindungen

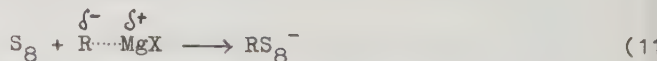
Auf Grund unserer Untersuchungen und der dabei gesammelten Erfahrungen über den Abbau von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen mit nucleophilen Agenzien formulieren wir den Abbau des elementaren Schwefels mit Grignard- bzw. metallorganischen Verbindungen folgendermaßen:





Zunächst wird der S_8 -Ring aufgespalten zu einer Kette mit 8 Schwefelatomen, an deren freien ungesättigten Enden sich dann das nucleophile Agens in Form von R^- - und MgX^+ -Ionen anlagert unter Bildung eines Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhalogenidoctasulfans. In Gegenwart eines Grignardüberschusses verläuft dann die Reaktion über die Stufen eines Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan-, Disulfan- zu einem Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhalogenidmonosulfan. Da die Aufspaltung des S_8 -Ringes der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, muß der zweite und die folgenden Schritte sehr rasch erfolgen. Durch Zersetzung des Magnesiumhalogenidthiophenolats mit Wasser erhält man dann das freie Mercaptan.

O. FOSS⁷⁹⁾ hat für die Reaktion von elementarem Schwefel mit Grignardverbindungen einen ionischen Verdrängungsmechanismus vorgeschlagen.



oder



Gleichung 118 würde die Bildung der Nebenprodukte erklären. Das Carboanion ist ein sehr starkes nucleophiles Agens, denn elementarer Schwefel wird bereits bei Raumtemperatur in heterogener Reaktion sehr schnell abgebaut.

2) Umsetzung von elementarem Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid im Molverhältnis 8:1

Nach dem auf Seite 57 und 58 (Gl.107-114) aufgezeichneten Abbaumechanismus entstehen bei der Reaktion von elementarem Schwefel mit Grignardverbindungen nach Aufspaltung des S_8 -Ringes intermediär Alkyl- bzw. Arylhydrogensulfane (RS_xMgX bzw. RS_xH), die mit überschüssigem Grignard sofort weiter reagieren. Als Endprodukt entsteht $RSMgX$ bzw. nach der Hydrolyse RSH . Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist sicher die Aufspaltung des S_8 -Ringes, während der Abbau der dadurch gebildeten Schwefelketten sehr rasch abläuft.

Es sollte nun untersucht werden, ob es möglich ist, die beim Abbau intermediär auftretenden Arylhydrogensulfane qualitativ nachzuweisen, oder ob nach Aufspaltung des Schwefelringes die Schwefelkette vollständig abgebaut wird, ehe ein neuer S_8 -Ring angegriffen wird.

Wie die Untersuchungen der Reaktion von Diphenyltetrasulfid mit Phenylmagnesiumbromid bzw. Phenyllithium gezeigt haben (s.S.53 und 55), reagieren Schwefelketten bereits bei Raumtemperatur unmeßbar rasch. Letztere besitzen gegenüber elementarem Schwefel eine viel größere Reaktivität.

F. FEHÉR und W. KRUSE⁸⁰⁾ haben erstmals Alkyl- bzw. Arylhydrogensulfane und Alkyl- bzw. Arylhalogensulfane dargestellt. Durch Umsetzung überschüssiger Sulfane (H_2S_x) bzw. Chlorsulfane (S_xCl_2) mit monofunktionellen Verbindungen wie RSH und $RSCl$ erhielten sie eine Reihe unsymmetrischer Sulfanderivate wie $C_6H_5S_2Cl$, $C_6H_5S_3H$ und $C_6H_5S_4H$. Zur Charakterisierung dieser Substanzen wurden die Dichten und Brechungsindices bestimmt und die Ramanspektren aufgenommen. Die Verbindungen sind von öligor Konsistenz, tief gelb bis orange gefärbt und infolge thermischer Instabilität nicht destillierbar.

Wir glaubten den Abbau des elementaren Schwefels mit Phenylmagnesiumbromid dadurch auf der Stufe der Phenylhydrogenpolysulfane anhalten zu können, daß wir dem Phenylmagnesiumbromid einen großen Schwefelüberschuß anboten. Als Verhältnis $S:C_6H_5MgBr$ wählten wir 8:1.

Zur Darstellung der Grignardverbindung eignen sich nur Äther oder tertiäre Amine als Lösungsmittel. Letztere kamen aber ihrer nucleophilen Eigenschaften wegen nicht in Betracht.

Das Lösungsmittel für Schwefel mußte mehrere Eigenschaften haben. Es sollte Schwefel gut lösen und vor allem mit Wasser nicht mischbar sein, damit bei der Analyse des Reaktionsgutes durch Sulfitabbau in heterogener und homogener Lösung eventueller Kettenschwefel von nicht umgesetztem Schwefel unterschieden werden konnte. Benzol und Chloroform, die Schwefel gut lösen, mußten ausscheiden, da sie Grignardverbindungen aus ihrer ätherischen Lösung ausfällen. Schwefelkohlenstoff kam nicht in Frage, da er mit Grignardverbindungen reagiert. Dioxan und Tetrahydrofuran schieden wegen ihrer Mischbarkeit mit Wasser von vornherein aus. So blieb letztlich als Lösungsmittel für Schwefel nur Diäthyläther übrig. (Löslichkeit: bei 13°C 0,187 Gewichtsprozente, bei 23°C 0,283 Gewichtsprozente).

Der folgende Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. In einem Meßkolben löst man Schwefel in abs. Äther, läßt unter Rühren (Magnetrührer) die ätherische Phenylmagnesiumbromidlösung ($S:C_6H_5MgBr = 8:1$) langsam zutropfen und füllt mit abs. Äther auf. Ein äußeres Zeichen einer Reaktion war nicht zu erkennen. Die Lösung war vollkommen klar.

Der Analyse des Reaktionsgutes liegen folgende Gedanken zugrunde. Eine abgemessene Menge der aufgefüllten Lösung wird mit Wasser und Salzsäure zersetzt, mit Äthanol homogenisiert und direkt mit Jodlösung bis zum Auftreten von freiem Jod, das die Lösung gelb färbt, titriert. Dabei wird Thiophenol des vollständigen Abbaus sowie Thiophenol und Schwefelwasserstoff der evtl. gebildeten Schwefelketten bestimmt.

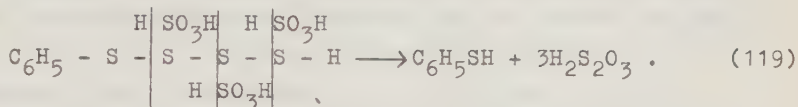
Eine Probe der aufgefüllten Lösung wurde nach dem Zersetzen mit $CdCO_3$ versetzt, um zu sehen, ob H_2S dabei gebildet wurde. Dies war nicht der Fall.

Die Prüfung auf evtl. gebildetes Diphenylsulfid wird so durchgeführt, daß man nach Zersetzen einer abgemessenen Menge der aufgefüllten Lösung Thiophenol im alkalischen Medium an Acrylnitril addiert und anschließend in saurer

Lösung mit Bromat-Bromid-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert. Die Menge des in der Lösung enthaltenen Diphenylsulfids erhält man durch Differenzbildung.

Um evtl. gebildete Schwefelketten nachzuweisen, wird eine abgemessene Menge der aufgefüllten Lösung in überschüssige wässrige Sulfitlösung gegeben und gut umgeschwenkt. Nach ca 10 Minuten bindet man überschüssiges Sulfit mit Formalin, versetzt mit Eisessig und titriert mit Jodlösung. Durch den heterogenen Sulfitabbau werden bestimmt: Thiophenol des vollständigen Abbaus, dann Thiophenol und Schwefel (als Thiosulfat), die durch Abbau mit Sulfit aus evtl. vorhandener Schwefelkette entstanden sind.

Gleichung für den Abbau eines Arylhydrogensulfans mit Sulfit:



Den bei der Reaktion nicht umgesetzten Schwefel erfaßt man schließlich durch Sulfitabbau in homogener Lösung. Eine abgemessene Menge der aufgefüllten Lösung wird in überschüssige wässrige Natriumsulfitlösung gegeben, mit Äthanol homogenisiert, nach 1-2 Minuten das überschüssige Sulfit an Formalin gebunden, mit Eisessig angesäuert und mit Jodlösung titriert. Dabei wird bestimmt: Thiophenol des vollständig abgebauten Schwefels, dann Thiophenol und Schwefel aus evtl. vorhandener Schwefelkette und nicht umgesetzter Schwefel. Die Menge des nicht umgesetzten Schwefels erhält man aus der Differenz von Jodverbrauch für den homogenen Abbau zum Jodverbrauch für den heterogenen Abbau.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Werte für den Jodverbrauch bei der direkten Titration und für den Jodverbrauch nach heterogenem Sulfitabbau gleich sind. Das bedeutet, daß bei der Reaktion keine Verbindungen mit Schwefelketten entstanden sind. Beim Abbau in heterogener Phase hätten sich solche Verbindungen am intermediären Auftreten einer Gelbfärbung zeigen müssen. 7/8 des eingesetzten Schwefels wurden unverändert wieder gefunden. Entsprechend der eingesetzten Grignardmenge hat nur 1/8 des Schwefels reagiert.

Als Reaktionsprodukte konnten nur Thiophenol (82,13%) und Diphenylsulfid (16,57%) gefunden werden (Versuch 51).

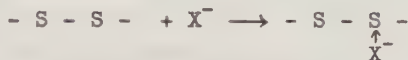
Es sollte nun noch untersucht werden, ob die bei der Reaktion von elementarem Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid zunächst gebildeten Phenylhydrogenpolysulfane dadurch nachzuweisen wären, daß man die Reaktion bei tieferer Temperatur und mit sehr verdünnter Grignardlösung ablaufen läßt. Bei der Analyse des Reaktionsgutes konnten auch hier keine Schwefelketten nachgewiesen werden. Es haben entsprechend der eingesetzten Grignardmenge nur $1/8$ des Schwefels reagiert. $7/8$ des eingesetzten Schwefels wurden unverändert wieder gefunden (Versuch 52).

Die Ergebnisse zeigen, daß der Abbau eines aufgespaltenen S_8 -Ringes sofort bis zur Endstufe eines $RSMgX$ abläuft, ehe ein neuer Schwefelring angegriffen wird.

VIII. Allgemeines zum Abbau von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien

Die Untersuchungen über das Verhalten von Schwefelverbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül gegenüber Natriumarsenit, Grignardreagenzien und metallorganischen Verbindungen führten zu einer Bestätigung des stufenweisen Abbaus, wie ihn O. FOSS³⁾ und M. SCHMIDT und G. TALSKY¹⁾ formulierten.

Die Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung stellen wir uns dabei so vor, daß als erster Schritt durch Annäherung des nucleophilen Agens X^- eine Polarisierung der Bindung auftritt nach



Der nächste Schritt wäre dann der Ausbau einer Bindung zwischen X^- und S unter gleichzeitiger Schwächung der S-S-Bindung $-S\cdots\overset{\overset{X^-}{\uparrow}}{S}-$; anschließend folgt die Ausbildung einer echten Bindung $\overset{\overset{X^-}{\uparrow}}{S}-$ zwischen X^- und S und die Spaltung der S-S-Bindung: $-S-\overset{\overset{X}{\uparrow}}{S}-$.

P.D. BARTLETT und R.E. DAVIES⁸¹⁾ kamen nach den Untersuchungen über die Kinetik des Cyanidabbaus von Schwefel zu dem Ergebnis, daß die Reaktion von 2.Ordnung ist und von der Geschwindigkeit der Aufspaltung des S_8 -Ringes bestimmt wird.

M. SCHMIDT und H. HEINRICH^{82,83,84)} haben den Sulfitabbau von Schwefel im sauren P_H Bereich untersucht. Dabei ist es ihnen gelungen, die als Zwischenprodukte auftretenden Sulfanmonosulfonsäuren in Form ihrer Silbersalze zu isolieren.

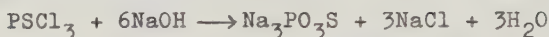
C. Beschreibung der Versuche

1) Elementarer Schwefel und Natriumphosphit

Versuch 1

Zweck: Darstellung von $\text{Na}_3\text{PO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Durchführung:



70g PSCl_3 ($d=1,635$) werden in einer Lösung von 120g NaOH in 400ml Wasser solange unter Rückfluß gekocht, bis alles PSCl_3 gelöst ist. Nach teilweiser Abkühlung werden der Lösung 100ml Äthanol zugefügt und die Mischung im Eisbad völlig abgekühlt. Das etwa 125g betragende Rohprodukt wird bei einer 50°C nicht übersteigenden Temperatur in 90ml H_2O aufgelöst und die Lösung nach dem Filtrieren allmählich abgekühlt, zum Schluß in Eis.

Ausbeute: 105g = 86,8% der Theorie

Fp: 60°C (Lit.Fp: $59-60^\circ\text{C}$)

Analyse: Schwefel wurde durch jodometrische Titration in alkalischer Lösung bestimmt. Es wurde eine bestimmte Menge 0,1n Jodlösung vorgegeben, alkalisch gemacht, dazu die Substanz in fester Form oder in wässriger Lösung gegeben und anschließend das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Phosphor wurde als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Schwefelbestimmung: Einwage: 170,3mg $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Jodverbrauch: 34,33ml 0,1n Lösung

Der %Gehalt des Schwefels errechnet sich nach:

$$\frac{\text{ml } 0,1\text{n Jod} \cdot \text{AG}_\text{S} \cdot 100}{10 \cdot 8 \cdot \text{Einwage}} = \frac{34,33 \cdot 32,066 \cdot 100}{10 \cdot 8 \cdot 170,3} = 8,08\%$$

Schwefel gefunden: 8,08%

Schwefel berechnet: 8,09%

Phosphorbestimmung: Einwage: 406,4mg $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Auswage $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 113,4mg = 31,56mg P = 7,78% (berechnet: 7,82%)

Ergebnis: Aus PSCl_3 und NaOH wurde in einer Ausbeute von 86,8% tertiäres Natriummonothiophosphat dargestellt.

Versuch 2

Zweck: Darstellung von sekundärem Natriummonothiophosphat aus dem tertiären Salz durch Einwirkung von Salzsäure.

Durchführung: 5g Trinatriummonothiophosphat werden in 30ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Nach Abkühlen auf 10°C wird 1ml konzentrierte Salzsäure zugetropft, weiter auf 0°C abgekühlt und unter Rühren und Reiben an der Gefäßwand etwa 30ml Äthanol zugefügt. Es bildet sich ein Niederschlag, den man im Kältebad absitzen läßt, anschließend abnutsch und 2mal mit 10-20ml kaltem Äthanol wäscht, zum Schluß mit Äther. Man erhält ca 3g einer weißen, feinkristallinen Substanz.

Das Salz hat keinen definierten Schmelzpunkt, zersetzt sich bei etwa 40°C und geht unter ständigen Gasentwicklung (H_2S) bei ca 50°C in eine klare Schmelze über. Die wässrige Lösung zeigt einen p_H von 6 und entwickelt bereits bei Raumtemperatur, im starken Maße beim gelinden Erwärmen, reichlich Schwefelwasserstoff. Die Verbindung ist an der Luft 1-2 Tage beständig und wird dann allmählich unter Schwefelwasserstoffentwicklung grau.

Analyse: Schwefel wird jodometrisch in alkalischer Lösung bestimmt, Phosphor als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Schwefelbestimmung: Einwage 164,4mg

0,1n Jodverbrauch: 47,7ml

$$\frac{47,7}{8} \cdot \frac{32,066}{10} \cdot \frac{100}{164,4} = 11,63\% \text{S.}$$

Phosphorbestimmung: Einwage 404,9mg

Auswage $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 162,05mg = 45,107mg P = 11,14% P.

Aus den Analysenergebnissen für S und P errechnet sich für Na: 16,68%, für O: 17,41%, für H: 0,36% und hieraus der Wassergehalt der Substanz zu 42,78%.

Das Verhältnis von Na:H:P:O:S:H₂O ist somit

$$\frac{16,68}{22,997} : \frac{0,36}{1,01} : \frac{11,14}{30,98} : \frac{17,41}{16,00} : \frac{11,63}{32,07} : \frac{42,78}{18,02}$$

= 0,7254 : 0,3571 : 0,3596 : 1,0881 : 0,3627 : 2,3746
= 2 : 1 : 1 : 3 : 1 : 6,5.

Die Summenformel für die dargestellte Verbindung lautet somit $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen erhält man aus $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ durch Einwirkung der entsprechenden Menge HCl $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S}$. Die Analyse ergab die Summenformel zu $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

a) Qualitative Untersuchungen in organisch-wässriger Lösung

Versuch 3

Zweck: Untersuchung, ob zwischen elementarem Schwefel und sekundärem Natriumphosphit in organisch-wässriger Phase eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: Etwa 10-20mg Schwefel werden in 3-5ml CHCl_3 gelöst und zu ca 30ml einer 4%igen wässrigen Natriumphosphitlösung gegeben. Es bilden sich zwei Phasen. Man kocht etwa 30 Minuten. Dabei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr schnell und Schwefel scheidet sich in feiner Verteilung aus. Dieser ballt sich immer mehr zusammen. Die Lösung zeigt eine lichtgelbe Farbe. Der größte Teil des Schwefels blieb unverändert zurück. Mit Bleiacetatpapier ließ sich eine geringe H_2S -Entwicklung feststellen. Nach Abkühlen, Abfiltrieren von nicht umgesetztem Schwefel und Ansäuern des Filtrats mit Eisessig, zeigte die Lösung praktisch keinen Jodverbrauch, enthielt aber etwas Phosphat.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen ist zwischen elementarem Schwefel und Natriumphosphit keine Reaktion eingetreten.

Versuch 4

Zweck: Siehe Versuch 3, unter Zusatz von etwas Pril.

Durchführung: und Ausgangsmengen wie bei Versuch 3.

Ergebnis: Auch bei Zusatz von Pril ist in organisch-wässriger Lösung zwischen elementarem Schwefel und Natriumphosphit keine Reaktion zu erkennen.

Versuch 5

Zweck: Prüfung, ob die in Versuch 3 beobachtete Phosphatbildung auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist.

Durchführung: In einem 150ml Zweihalskölbchen werden 10-20mg Schwefel in 3ml CHCl_3 gelöst, mit 30ml 4%iger wässriger Na_2HPO_3 -Lösung versetzt, die Luft durch Stickstoff verdrängt und ca 30 Minuten gekocht. Nach Abkühlen und Abfiltrieren von nicht umgesetztem Schwefel verlief die Prüfung auf Phosphat negativ. Etwas H_2S konnte mit Pb-Acetatpapier nachgewiesen werden.

Ergebnis: Die in Versuch 3 festgestellte Phosphatbildung ist auf die Einwirkung von Luftsauerstoff zurückzuführen.

Versuch 6

Zweck: Siehe Versuch 3, aber mit höherer Phosphitkonzentration und im Stickstoffstrom.

Durchführung: Siehe Versuch 5, mit 20-30ml 30%iger wässriger Natriumphosphitlösung.

Ergebnis: Eine Erhöhung der Phosphitkonzentration führt unter den angegebenen Bedingungen zu keiner Reaktion mit elementarem Schwefel.

b) Qualitative Untersuchungen in homogenen organisch-wässrigen Medien

Versuch 7

Zweck: Umsetzung von elementarem Schwefel und Natriumphosphit in homogener organisch-wässriger Phase mit Aceton als Lösungsvermittler.

Durchführung: 15-20mg Schwefel werden in ca 3ml CHCl_3 gelöst und zu ca 30ml 4%iger wässriger Na_2HPO_3 -Lösung gegeben. Zusatz von ca 80ml Aceton bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. Dabei scheidet sich Schwefel in feiner Verteilung und in großer Menge aus. Nach außen hin scheint keine Reaktion stattgefunden zu haben. Ein vorübergehendes Auftreten einer gelben Färbung beim Homogenisieren, die auf eine

Aufspaltung des S_8 -Ringes hinweisen würde, wurde nicht beobachtet. Der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert. Das Filtrat zeigte nach Verdünnen mit viel Wasser -notwendig, weil Stärke sonst in Gegenwart von Aceton mit Jod keine Blaufärbung gibt- und Ansäuern mit Eisessig praktisch keinen Jodverbrauch.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumphosphit haben unter den angegebenen Bedingungen nicht miteinander reagiert.

Versuch 8

Zweck: Siehe Versuch 7; nach dem Homogenisieren wird festes $CdCO_3$ zugesetzt, um eventuell gebildeten H_2S sofort zu binden.

Durchführung: und Ausgangsmengen wie bei Versuch 7. Nach dem Homogenisieren wurde die Lösung, ungeachtet des ausgeschiedenen Schwefels, mit 0,2g $CdCO_3$ versetzt. Weder bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen war eine CdS -Bildung zu erkennen.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumphosphit reagieren in homogener organisch-wässriger Lösung nicht miteinander.

Versuch 9

Zweck: Wie bei Versuch 7; Für Aceton wird Methanol bzw. Äthanol als Lösungsvermittler verwendet.

Durchführung: und Ausgangsmengen wie in Versuch 7. 50-60ml Methanol bzw. Äthanol bewirkt Homogenisierung.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumphosphit haben unter den angegebenen Bedingungen nicht miteinander reagiert.

Versuch 10

Zweck: Siehe Versuch 9, aber mit höherer Phosphitkonzentration.

Durchführung: 10-15mg Schwefel werden in 3-4ml $CHCl_3$ gelöst und mit 20-25ml 30%iger wässriger Natriumphosphitlösung versetzt. Durch 60ml Äthanol werden die beiden Phasen homogenisiert. Die starke Schwefelausscheidung zeigt, daß keine Reaktion eingetreten ist. Die vom Schwefel abfiltrierte Lösung zeigte nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Eisessig praktisch keinen Jodverbrauch. Eine H_2S -Entwicklung war nicht zu erkennen.

Ergebnis: Auch eine höhere Natriumphosphitkonzentration führt unter den angegebenen Bedingungen zu keiner Reaktion mit elementarem Schwefel.

Versuch 11

Zweck: Untersuchung, ob zwischen Schwefel und Phosphit in homogener organisch-wässriger Lösung bei höherer Temperatur eine Reaktion eintritt.

Durchführung: Es wurden zwei Proben nebeneinander angesetzt. 20mg Schwefel in 5ml CHCl_3 und 30ml 4%ige wässrige Natriumphosphitlösung wurden mit 50-60ml Äthanol zu einer Phase vereint.

20mg Schwefel in 5ml CHCl_3 und ca 20-25ml 30%ige wässrige Natriumphosphitlösung wurden mit 60ml Äthanol homogenisiert.

Nun wurden, ungeachtet des ausgeschiedenen Schwefels, beide Lösungen etwa 60 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei verdampfen die organischen Lösungsmittel. Entweichen von H_2S wurde nicht beobachtet. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem Schwefel und Ansäuern mit Eisessig zeigten die Lösungen praktisch keinen Jodverbrauch.

Ergebnis: Auch bei höherer Temperatur konnte in homogener organisch-wässriger Phase keine Reaktion zwischen Schwefel und Natriumphosphit festgestellt werden.

2) Arsenitabbau von elementarem Schwefel

Versuch 12

Zweck: Präparative Darstellung von tertiärem Natriummonothioarsenat aus elementarem Schwefel und Natriumorthoarsenit in wässriger Lösung.

Durchführung: 10g As_2O_3 und 12g NaOH werden zusammen in 80-100ml Wasser gelöst, in einen Rundkolben, der einen Rückflußkühler trägt, zu 3,0g Schwefel gegeben und gekocht. Nach 90 Minuten wurde die vollkommen klare und schwach lichtgelb gefärbte Lösung von wenigem nicht umgesetztem Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit soviel Äthanol (40-50ml) versetzt, bis eine bleibende Trübung eintrat. Nach 30 Minuten schieden sich an den Gefäßwänden nadelförmige Kristalle aus, die sich strahlenförmig ausbreiteten. Nach 60 Minuten wurde der Kristallbrei scharf abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge auf dem Wasserbad und erneute Zugabe von Äthanol erhielt man eine zweite Fraktion von Natriummonothioarsenat. Das in einer Ausbeute von 42-43g gewonnene Rohprodukt wurde zur Reinigung in 50-60ml Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst, die Lösung abfiltriert, durch Zugabe von 70ml Äthanol gefällt, abgenutscht, mit 30ml Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 42,5g; entspricht 96% der Theorie.

Fp: 58-59°C (In der Literatur ist kein Fp angegeben)

Qualitative Analyse: In essigsaurer Lösung Jodverbrauch unter Schwefelausscheidung. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure tritt bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen schneller, Schwefelabscheidung ein. Zugabe von konz. HCl führt sofort zu einer starken Schwefelabscheidung.

Quantitative Analyse: Schwefelbestimmung

a) durch jodometrische Titration in alkalischer Lösung

In einen Titrierkolben gibt man eine abgemessene Menge alkalischer Jodlösung von bekanntem Gehalt im Überschuß vor (festes NaOH wird in H_2O gelöst und 0,1n Jod zugetropft),

läßt die wässrige Lösung einer eingewogenen Menge $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ zulaufen -man kann das Salz auch in fester Form zugeben- und schüttelt kräftig durch. Die Oxydation erfolgt augenblicklich. Nach ca 30-60 Sekunden wird das überschüssige Jod nach Ansäuern mit Eisessig mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Differenz der vorgelegten Jodmenge zu der mit Thiosulfat zurücktitrierten Jodmenge errechnet sich der Jodverbrauch, der für die Oxydation des Schwefels im Natriummonothioarsenat verbraucht worden ist.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 0,40082mg Schwefel.

Der %Gehalt an Schwefel im $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich nach

$$\frac{\text{ml } 0,1\text{n Jod}}{10} \frac{\text{AG}_{\text{S}}}{8 \text{ Einwage}} 100 = \% \text{S}$$

Einwage: 162,6mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 20ml H_2O gelöst.

Jodverbrauch: 29,59ml 0,1n Lösung.

29,59ml 0,1n Jodlösung entsprechen 11,86mg Schwefel = 7,29%.

Gefundene Schwefelmenge: 11,86mg = 7,29%

Berechnete Schwefelmenge: 11,85mg = 7,28%.

b) jodometrische Bestimmung in schwach saurer Lösung

In einen Titrierkolben gibt man eine abgemessene Menge Jodlösung von bekanntem Gehalt vor, säuert mit Eisessig schwach an und läßt unter Umschwenken eine wässrige Lösung von Monothioarsenat zulaufen. Nach 3-5 Minuten wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Aus der Differenz von vorgelegter Jodmenge zu der mit Thiosulfat zurücktitrierten Jodmenge errechnet sich der Jodverbrauch für die Oxydation von S^{2-} zu Schwefel.

Einwage: 1,3709g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 100ml Meßkölbchen mit Wasser auffüllen. Jeweils 5ml dieser Lösung werden zur Bestimmung verwendet. 5ml Lösung entsprechen 68,545mg Monothioarsenat.

Der %Gehalt des Schwefels errechnet sich nach

$$\frac{\text{ml } 0,1\text{n Jod}}{10} \frac{\text{AG}_{\text{S}}}{2 \text{ Einwage}} 100 = \% \text{S.}$$

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 1,6033mg Schwefel.

Probe	Einwage (mg)	Jodverbrauch (ml 0,1n)	%S
1	68,545	3,10	7,25
2	68,545	3,11	7,267
3	68,545	3,10	7,25

Schwefel gefunden: 7,25%.

Schwefel berechnet: 7,28%.

c) Schwefelbestimmung durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ mit CdCO_3 .

Zu einer wässrigen Natriummonothioarsenatlösung wird festes CdCO_3 gegeben und die Suspension auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Das gebildete CdS wird mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert, gut ausgewaschen und samt Filter in überschüssige, mit Eisessig angesäuerte Jodlösung gegeben und wie unter b) aufgearbeitet.

Einwage: 166,76mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 0,3g CdCO_3 .

Jodverbrauch : 8,2ml

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 1,6033mg S.

8,2ml 0,1n Jodlösung entsprechen 12,147mg S = 7,29%

d) Schwefelbestimmung als BaSO_4 nach Wurtzschmidtaufschluß

Einwage: 290,73 $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Auswage BaSO_4 : 153,4mg = 21,07mg S = 7,248%.

Arsenbestimmung als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Einwage: 381,35mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Auswage $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 134,1mg = 64,71mg As = 16,97%.

Arsen gefunden: 16,97%

Arsen berechnet: 17,02%.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumorthoarsenit reagieren in wässriger Lösung miteinander unter Bildung von Trinatriummonothioarsenat.

Versuch 13

Zweck: Wie bei Versuch 12, aber unter Zusatz von etwas Pril, um die Benetzbarkeit des Schwefels zu erhöhen.

Durchführung: und Ausgangsmengen siehe Versuch 12, dazu noch eine Spatelspitze Pril. Nach 40 Minuten war praktisch der gesamte Schwefel umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 12.

Ausbeute: 43,5g = 99% der Theorie.

Ergebnis: Durch Zusatz von etwas Pril wird die Reaktionszeit der Umsetzung von elementarem Schwefel mit Natriumarsenit auf die Hälfte herabgesetzt. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

a) Arsenitabbau von elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger Phase

Versuch 14

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit in homogener organisch-wässriger Phase eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: 10-20mg Schwefel werden in 5-8ml CHCl_3 gelöst und zu 30ml 4%iger wässriger Natriumarsenitlösung gegeben. Zusatz von 50-60ml Methanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. Während des Homogenisierens war zunächst eine lichtgelbe Farbe zu beobachten, die sich weiter vertiefte, wieder heller wurde und nach etwa 30 Sekunden völlig verschwand. Die etwas trübe Lösung war nach Verdünnen mit Wasser vollkommen klar und farblos und enthielt keinen elementaren Schwefel.

Untersuchung der Reaktionslösung: Die wässrige Lösung zeigt nach Ansäuern mit Eisessig Jodverbrauch unter Schwefelausscheidung. Zusatz von verd. HCl führt bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen schneller, zu einer Schwefelabscheidung. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbad und anschließender Zugabe von Äthanol scheidet sich Natriummonothioarsenat in kristalliner Form aus (Fp: 59°C). Zusatz von CdCO_3 führt beim Erwärmen zur Bildung von CdS.

Ergebnis: Die qualitative Untersuchung der Umsetzung von elementarem Schwefel und Natriumarsenit in homogener organisch-wässriger Phase zeigt, daß eine Reaktion unter Bildung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stattfindet, und daß sie in bezug auf Schwefel quantitativ abläuft.

Versuch 15

Zweck: Siehe Versuch 14; anstatt Methanol wird Äthanol als Lösungsvermittler verwendet.

Durchführung: und Ausgangsmengen wie bei Versuch 14. 60ml Äthanol bewirken Homogenisierung der beiden Phasen. Beim Homogenisieren erscheint das gleiche Farbenspiel, wie in Versuch 14 beschrieben. Die Lösung trübte sich allerdings sehr stark. Nach 30 Minuten schieden sich an den Gefäßwänden Kristalle ab. Sie zeigten einen Fp von 59°C .

Analyse: Schwefelbestimmung mit alkalischer Jodlösung
Einwage 73,52mg; Jodverbrauch: 13,35ml 0,1n Lösung

$$\frac{13,35}{10} \cdot \frac{32,066}{8} \cdot \frac{100}{73,52} = 7,27\% \text{ S.}$$

Für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich ein S-Gehalt von 7,28%.

Die trübe homogenisierte Lösung ist nach Zugabe von Wasser vollkommen klar und enthält keinen Schwefel. Die wässrige Lösung zeigt die in Versuch 14 beschriebenen Reaktionen.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumarsenit reagieren miteinander in organisch-wässriger Phase mit Äthanol als Lösungsvermittler unter Bildung von Natriummonothioarsenat. Die Reaktion eignet sich zur präparativen Darstellung von Natriummonothioarsenat.

Versuch 16

Zweck: Siehe Versuch 14; anstelle von Methanol wird Aceton als Lösungsvermittler verwendet.

Durchführung: und Ausgangsmengen wie in Versuch 14. Beim Homogenisieren treten auch hier die in den Versuchen 14 und 15 beobachteten Farbeffekte auf. Die homogenisierte Lösung blieb klar. Eine Ausscheidung von Natriummonothioarsenat wurde nicht beobachtet. Die mit Wasser verdünnte Lösung zeigte die schon in Versuch 14 aufgezeichneten Eigenschaften. Sie enthielt keinen elementaren Schwefel.

Ergebnis: Mit Aceton als Lösungsvermittler tritt in homogener organisch-wässriger Lösung ein Arsenitabbau des elementaren Schwefels ein.

b) Quantitative Untersuchung des Arsenitabbaus von elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger Lösung

Versuch 17

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit in homogener organisch-wässriger Phase mit Äthanol als Lösungsvermittler.

Durchführung: 24,6mg Schwefel werden in 3-5ml CHCl_3 gelöst und zu 30ml 4%iger Natriumarsenitlösung gegeben. Zusatz von ca 60ml Äthanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. Während der Homogenisierung treten die schon bei den qualitativen Versuchen 14, 15 und 16 beobachteten Farbeffekte auf. Durch Äthanol hat sich die Lösung etwas getrübt, wird aber bei Zugabe von 50ml Wasser vollkommen klar. Diese Lösung wird mit ca 0,5g CdCO_3 versetzt und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Dabei scheidet sich CdS ab. Der CdS-Niederschlag wird mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert, gut ausgewaschen und samt Filter in vorgelegte überschüssige Jodlösung gebracht und mit Eisessig schwach angesäuert. Nach ca 15 Minuten (in dieser Zeit öfters umschütteln) wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Aus der Differenz der vorgelegten Jodmenge zu der mit Thiosulfat zurücktitrierten Jodmenge errechnet sich der Jodverbrauch für die Oxydation des Sulfids zu Schwefel.

Vorgelegte Jodmenge: 20ml 0,1n-Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 4,69ml 0,1n-Lösung

Jodverbrauch: 15,31ml 0,1n-Lösung

1ml 0,1n-Jodlösung entspricht 1,7041mg H_2S = 1,6033mg S.

15,31ml 0,1n-Jodlösung entsprechen 26,09mg H_2S = 24,55mg S.

Ergebnis: In Gegenwart eines Arsenitüberschusses wird Schwefel in homogener organisch-wässriger Phase innerhalb weniger Sekunden quantitativ zu Natriummonothioarsenat abgebaut.

Versuch 18

Zweck und Durchführung: wie in Versuch 17

Ausgangsmengen: 23,6mg Schwefel, 30ml 4%ige Natriumarsenitlösung und 60ml Äthanol als Lösungsvermittler.

Analyse: Vorgelegte Jodmenge: 20ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 5,32ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 14,68ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht $1,7041\text{mg H}_2\text{S} = 1,6033\text{mg S}$

14,68ml 0,1n Jodlösung entsprechen $25,02\text{mg H}_2\text{S} = 23,54\text{mg S}$.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagiert elementarer Schwefel mit Natriumarsenit quantitativ unter Bildung von Natriummonothioarsenat.

Versuch 19

Zweck: siehe Versuch 17, aber mit Methanol als Lösungsvermittler.

Durchführung: siehe Versuch 17

Ausgangsmengen: 20,2mg Schwefel, 30ml 4%ige Natriumarsenitlösung und 40-50ml Methanol.

Analyse: Vorgelegte Jodmenge: 20ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 7,42ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 12,58ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht $1,7041\text{mg H}_2\text{S} = 1,6033\text{mg S}$.

12,58ml 0,1n Jodlösung entsprechen $21,44\text{mg H}_2\text{S} = 20,17\text{mg S}$.

Ergebnis: Mit Methanol als Lösungsvermittler wird elementarer Schwefel durch Natriumarsenit quantitativ zu Natriummonothioarsenat abgebaut.

Versuch 20

Zweck und Durchführung: wie in Versuch 17, aber mit Aceton als Lösungsvermittler.

Ausgangsmengen: 24,4mg Schwefel, 30ml 4%ige Natriumarsenitlösung und 50-60ml Aceton.

Analyse: Vorgelegte Jodmenge: 20ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 4,8ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 15,2ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 1,7041mg H_2S = 1,6033mg S.

15,2ml 0,1n Jodlösung entsprechen 25,9mg H_2S = 24,3mg S.

Ergebnis: Auch mit Aceton als Lösungsvermittler tritt ein quantitativer Abbau des Schwefels mit Natriumarsenit ein.

c) Arsenitabbau des elementaren Schwefels in organisch-wässriger Lösung

Versuch 21

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob zwischen Schwefel und Natriumarsenit in organisch-wässriger Lösung eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: 20-30mg Schwefel wurden in 5ml CHCl_3 gelöst, zu ca 30ml 4%iger Natriumarsenitlösung gegeben, mit einer Spatelspitze Pril versetzt und gekocht. Das organische Lösungsmittel verdampfte dabei sehr rasch und Schwefel schied sich in feiner Verteilung aus. Nach 20 Minuten war der gesamte Schwefel umgesetzt. Die Lösung war klar und zeigte die Eigenschaften eines Monothioarsenats (siehe Versuch 14).

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren elementarer Schwefel und Natriumarsenit miteinander unter Bildung von Natriummonothioarsenat.

Versuch 22

Zweck: und Durchführung siehe Versuch 21, aber ohne Netzmittelzusatz.

Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer. Selbst nach einstündigem Kochen war noch Schwefel in der Lösung. Die von nicht umgesetztem Schwefel abfiltrierte Lösung zeigte auch hier die Eigenschaften eines Monothioarsenats (siehe Versuch 14).

Ergebnis: Ohne Zusatz von Netzmittel reagieren elementarer Schwefel und Natriumarsenit wesentlich langsamer miteinander.

Versuch 23

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit in organisch-wässriger Lösung ohne Netzmittelzusatz.

Durchführung: 20,5mg Schwefel wurden in 5ml CHCl_3 gelöst, zu ca 30ml 4%iger wässriger Natriumarsenitlösung gegeben und gekocht. Das organische Lösungsmittel verdampfte dabei sehr rasch und Schwefel schied sich in feiner Verteilung aus. Selbst nach einstündigem Erhitzen war die Umsetzung nicht quantitativ. Nach Abkühlen und Abfiltrieren von nicht umgesetztem Schwefel wurde das Filtrat mit ca 0,5g CdCO_3 versetzt, 10-15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und das gebildete CdS jodometrisch bestimmt.

Vorgelegte Jodmenge: 20ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 7,6ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 12,4ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht $1,7041\text{mg H}_2\text{S} = 1,6033\text{mg S}$.

12,4ml 0,1n Jodlösung entsprechen $21,13\text{mg H}_2\text{S} = 19,88\text{mg S}$
= 96,98%, berechnet auf die Menge des eingesetzten Schwefels.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen haben 96,98% des eingesetzten Schwefels mit Natriumarsenit reagiert.

Versuch 24

Zweck und Durchführung: wie in Versuch 23, aber unter Zusatz von etwas Pril.

Ausgangsmengen: 23,1mg Schwefel in 5ml CHCl_3 , 30ml 4%ige wässrige Natriumarsenitlösung und eine Spatelspitze Pril.

Nach 20 Minuten war der gesamte Schwefel umgesetzt.

Vorgelegte Jodmenge: 17,0ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 2,7ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 14,3ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht $1,7041\text{mg H}_2\text{S} = 1,6033\text{mg S}$.

14,3ml 0,1n Jodlösung entsprechen $24,37\text{mg H}_2\text{S} = 22,93\text{mg S}$
= 99,25% des eingesetzten Schwefels.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen führt die Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit quantitativ zur Bildung von Natriummonothioarsenat.

d) Arsenitabbau des elementaren Schwefels in wässriger Lösung

Versuch 25

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Natriumarsenit in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Pril als Netzmittel.

Durchführung: 24,4mg Schwefel wurden zusammen mit 30ml 4%iger wässriger Natriumarsenitlösung und einer Spatelspitze Pril im bedeckten Gefäß gekocht. Nach ca 30 Minuten war praktisch aller Schwefel umgesetzt. Die klare Lösung wurde mit ca 0,3g CdCO_3 versetzt, 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das gebildete CdS abfiltriert und jodometrisch bestimmt.

Vorgelegte Jodmenge: 20,0ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 4,9ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 15,1ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 1,7041mg H_2S = 1,6033mg S.

15,1ml 0,1n Jodlösung entsprechen 25,73mg H_2S = 24,21mg S
= 99,2% des eingesetzten Schwefels.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren elementarer Schwefel und Natriumarsenit quantitativ miteinander. Als Reaktionsprodukt entsteht Natriummonothioarsenat.

Versuch 26

Zweck und Durchführung: siehe Versuch 25

Ausgangsmengen: 14,36mg Schwefel, 20ml 4%ige Natriumarsenitlösung.

Vorgelegte Jodmenge: 15,0ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 6,1ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 8,9ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 1,7041mg H_2S = 1,6033mg S.

8,9ml 0,1n Jodlösung entsprechen 15,17mg H_2S = 14,27mg S
= 99,37% des eingesetzten Schwefels.

Ergebnis: Elementarer Schwefel und Natriumarsenit reagieren unter den angegebenen Bedingungen quantitativ miteinander unter Bildung von Natriummonothioarsenat.

Versuch 27

Zweck und Durchführung: wie in Versuch 25, aber ohne Zusatz von Pril .

Ausgangsmengen: 25,7mg Schwefel und 30ml 4%ige Natriumarsenitlösung.

Nach einstündigem Erhitzen war noch etwas Schwefel in der Lösung.

Vorgelegte Jodmenge: 25,0ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 9,5ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 15,5ml 0,1n Lösung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht $1,7041\text{mg H}_2\text{S} = 1,6033\text{mg S}$.

15,5ml 0,1n Jodlösung entsprechen $26,41\text{mg H}_2\text{S} = 24,85\text{mg S}$
= 96,7% des eingesetzten Schwefels.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen haben 96,7% des eingesetzten Schwefels mit Natriumarsenit reagiert. Als Reaktionsprodukt entsteht Natriummonothioarsenat.

3) Arsenitabbau von Sulfanen

Versuch 28

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob zwischen Natriumarsenit und Sulfanen eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: Zu ca 40ml wässriger Natriumarsenitlösung läßt man unter Umschwenken vorsichtig 5-6ml einer ätherischen Rohsulfanlösung zutropfen. Dabei beobachtet man sofort eine Gelbfärbung der Lösung, die bei fortwährendem Umschütteln wieder verschwindet. Die Lösung war von etwas ausgeschiedenem Schwefel getrübt. Anschließend wurden ca 0,2g CdCO_3 hinzugefügt, wobei sich CdS bildete. Es wurde mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert. Das Filtrat enthält eventuell gebildetes Natriummonothioarsenat. Es wurde wie folgt bestimmt: Bei Zugabe von konz. HCl schied sich sofort Schwefel aus. Versetzt man das Filtrat mit CdCO_3 , so bildet sich erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad CdS . Versetzt man das Filtrat mit Äthanol, so scheiden sich nach 20 Minuten Kristalle ab. Sie zeigen einen Fp von 59°C .

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren Sulfane mit Natriumarsenit unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Natriummonothioarsenat.

Versuch 29

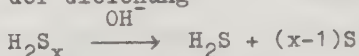
Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumarsenit und Sulfanen.

Durchführung: Alle Geräte, mit denen Sulfane bzw. Sulfanlösungen in Berührung kamen, mußten vorher gründlich mit heißer Salzsäure ausgedämpft und nach Spülen mit dest. H_2O sorgfältig von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit werden, um eine vorzeitige Zersetzung dieser alkaliempfindlichen Substanzen zu verhüten.

1-2g des Sulfans werden in ca 40ml wasserfreiem CHCl_3 gelöst und auf 100ml aufgefüllt.

Zu ca 30ml wässriger Natriumarsenitlösung (1,98g As_2O_3 und 2,4g NaOH in 100ml H_2O , entspricht einer 4%igen Lösung) läßt man 1-2ml der Sulfanlösung langsam unter Umschwenken

zutropfen, bedeckt den Titrierkolben mit einem Uhrglas und schüttelt solange, bis das vorübergehende Auftreten einer Gelbfärbung verschwunden ist. Die Zugabe der Sulfanlösung muß tropfenweise unter gutem Umschütteln durchgeführt werden, da sich sonst elementarer Schwefel abscheidet, der die Lösung trübt. Bei rascher Zugabe der Sulfanlösung herrscht die nach der Gleichung



verlaufende Zersetzung im alkalischen Medium vor.

Nach 10-15 Minuten gibt man ca 0,5g CdCO_3 zu. Nach weiteren 10-15 Minuten filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn gut mit Wasser aus. Im Filtrat befindet sich das gebildete Monothioarsenat neben überschüssigem Arsenit. Man setzt diesem erneut ca 0,5-0,8g CdCO_3 zu und erwärmt ca 10 Minuten auf dem Wasserbad. Das gebildete CdS wird mit überschüssigem CdCO_3 abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen.

Die beiden Filterrückstände, die aus CdS und CdCO_3 bestehen, werden getrennt samt Filter in überschüssige mit 2-3ml Eisessig versetzte Jodlösung von bekanntem Gehalt gegeben und gut umgeschüttelt, damit sich der Niederschlag vom Filter löst. Nach etwa 15 Minuten wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

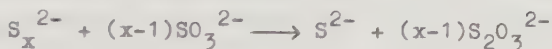
Die Kettenlänge x des Sulfans H_2S_x ergibt sich aus der Gleichung:

$$x = \frac{\text{ml } 0,1n \text{ Jod für } \text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}}{\text{ml } 0,1n \text{ Jod für } \text{H}_2\text{S}} + 1$$

Analysenergebnisse:

Sulfan	Menge in mMol	Verbrauch ml 0,1nJod für CdS	Verbrauch ml 0,1nJod für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$	Kettenlänge x
H_2S_2	0,2445	4,88	4,85	1,99
	0,4890	9,78	9,74	1,99
H_2S_3	0,2565	5,10	10,23	3,00
	0,5130	10,18	20,48	3,01
H_2S_4	0,1980	3,95	11,88	4,00
	0,1980	3,96	11,81	3,98

Die Sulfane wurden auf ihre Zusammensetzung hin nach dem von M. SCHMIDT und G. TALSKY¹⁾ entdeckten Abbau mit Sulfit bestimmt, indem man eine Sulfanlösung in überschüssige wässrige Natriumsulfitlösung langsam zutropft, das gebildete Sulfid mit CdCO_3 fällt, jodometrisch bestimmt und im Filtrat das gebildete Thiosulfat nach Binden des überschüssigen Sulfits mit Formalin und Ansäuern mit Eisessig, direkt mit Jod titriert.



Die Kettenlänge des Sulfans errechnet sich nach der Gleichung

$$x = 2 \cdot \frac{\text{ml } 0,1\text{n Jod für } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{ml } 0,1\text{n Jod für } \text{H}_2\text{S}} + 1 \quad (120)$$

Aus dem Jodverbrauch für Sulfid ergibt sich nach Gl.120 direkt die Gesamtmenge des vorliegenden Sulfans.

Sulfan	Menge	Verbrauch ml 0,1nJod für CdS	Verbrauch ml 0,1nJod für $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Kettenlänge x
H_2S_2	1ml	4,89	2,45	2,002
H_2S_3	1ml	5,13	5,25	3,04
H_2S_4	1ml	3,96	5,95	4,005

1ml H_2S_2 -Lösung = 0,2445mmol H_2S_2 = 16,173mg H_2S_2 .

1ml H_2S_3 -Lösung = 0,2565mmol H_2S_3 = 25,19mg H_2S_3 .

1ml H_2S_4 -Lösung = 0,1980mmol H_2S_4 = 25,795mg H_2S_4 .

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren Sulfane mit überschüssigem Natriumarsenit quantitativ unter Bildung von Schwefelwasserstoff und von der Länge der Schwefelketten abhängige Mengen Natriummonothioarsenat. Die Reaktion kann zur Bestimmung der Sulfane verwendet werden.

4) Arsenitabbau von Natriumthiosulfat

a) Qualitative Untersuchung

Versuch 30

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob zwischen Natriumthiosulfat und Natriumarsenit eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: Zu einer Lösung aus 9,89g Arsentrioxyd und 12,0g Natriumhydroxyd in 40ml Wasser läßt man eine Lösung von 24,81g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in ca 30ml Wasser zufließen. Dabei beobachtet man augenblicklich eine starke Erwärmung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer kristallinen Masse, die sich auf Zusatz von 40ml Wasser klar löst. Die wässrige Lösung zeigt beim Ansäuern mit Eisessig einen Jodverbrauch unter Schwefelausscheidung. Zugabe von HCl bewirkt sofort Schwefelausscheidung und SO_2 -Entwicklung. Zusatz von festem CdCO_3 führt beim Erwärmen zur Bildung von CdS. Nun wurden der Reaktionslösung ca 60ml Äthanol zugesetzt (bis zur bleibenden Trübung), nach einer Stunde der ausgeschiedene Kristallbrei abgesaugt und zur Reinigung in 40ml H_2O gelöst und erneut durch Zugabe von 50-60ml Äthanol zur Kristallisation gebracht. Die Reinigungsoperation wurde noch zweimal wiederholt, um anhaftendes Sulfit zu entfernen.

Ausbeute: 43g $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ = 97% der Theorie.

Analyse: Schwefelbestimmung durch jodometrische Titration in alkalischer Lösung.

Einwage: 60,7mg; Jodverbrauch: 11,0ml 0,1n Lösung.

$$\% \text{Gehalt Schwefel} = \frac{11,0}{10} \cdot \frac{32,066}{8} \cdot \frac{100}{60,7} = 7,26\%$$

Für $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich ein S-Gehalt von 7,28%.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren Natriumthiosulfat und Natriumarsenit miteinander unter Bildung von Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit. Die Reaktion kann zur präparativen Darstellung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ verwendet werden.

b) Analysenmethode zur Bestimmung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 nebeneinander

Versuch 31

Zweck: Ausarbeitung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit nebeneinander in wässriger Lösung.

Durchführung: 1) 1,3709g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (= 697,53mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$) werden in 25ml H_2O gelöst und auf 100ml aufgefüllt.

5ml der aufgefüllten Lösung (= 34,877mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$) werden mit 10ml Wasser verdünnt, mit 2-3ml Eisessig versetzt und in überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt gebracht. Nach 5 Minuten wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch
1	10,0	6,9	3,1
2	10,0	6,89	3,11

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

3,1 bzw. 3,11ml 0,1n Jodlösung entsprechen 34,71 bzw. 34,82mg = 99,5 bzw 99,8% des eingesetzten $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

2) 1,2855g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (= 642,61mg Na_2SO_3) werden in einem 100ml Meßkolben in Wasser gelöst und aufgefüllt.

5ml der aufgefüllten Lösung (= 32,1305mg Na_2SO_3) werden jodometrisch bestimmt.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch
1	15,0	9,91	5,09
2	15,0	9,92	5,08

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 6,3030mg Na_2SO_3 .

5,09ml 0,1n Jodlösung entsprechen 32,083mg Na_2SO_3 = 99,8%

5,08ml 0,1n Jodlösung entsprechen 32,02mg Na_2SO_3 = 99,6% der eingesetzten Sulfitmenge.

3a) 5ml Thioarsenatlösung (= 34,877mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$) und 5ml Sulfitlösung (= 32,1305mg Na_2SO_3) werden zusammen in 10ml Wasser gegeben, mit Eisessig angesäuert und in überschüssige Jodlösung gebracht. Nach 5 Minuten wird das überschüssige Jod

mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch
1	20,0	11,82	8,18
2	20,0	11,80	8,20

b) 5ml Thioarsenatlösung (= 34,877mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$) und 5ml Sulfitlösung (= 32,1305mg Na_2SO_3) werden in 20ml Wasser gegeben, mit ca 10ml Formalin, dann mit 2-3ml Eisessig versetzt, in überschüssige Jodlösung gegossen und wie in 3a) weiter verfahren.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch
1	10,0	6,90	3,10
2	10,0	6,89	3,11

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

3,1 bzw. 3,11ml 0,1n Jodlösung entsprechen 34,71 bzw 34,82mg = 99,5 bzw. 99,8% des eingesetzten $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

c) Aus der Differenz von verbrauchter Jodmenge für die Gesamt- titration von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 (3a) zur verbrauchten Jod- menge für die Titration von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ (3b) erhält man die Jodmenge für die Titration von Na_2SO_3 und damit die Menge des in der Lösung enthaltenen Sulfits.

a	b	a-b
8,18	3,10	5,08
8,20	3,11	5,09

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 6,303mg Na_2SO_3 .

5,08 bzw. 5,09ml 0,1n Jodlösung entsprechen 32,02 bzw. 32,08mg = 99,6 bzw. 99,8% des eingesetzten Sulfits.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 34,71mg und 34,82mg.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ eingesetzt: 34,877mg.

Na_2SO_3 gefunden: 32,02mg und 32,08mg.

Na_2SO_3 eingesetzt: 32,13mg.

Ergebnis: $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 können in wässriger Lösung quantitativ durch jodometrische Titration nebeneinander er- faßt werden. Man bestimmt zunächst die Summe $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3 . In einem 2. aliquoten Teil wird das Sulfit mit

Formalin gebunden und $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ allein bestimmt. Aus der Differenz von Jodverbrauch für Gesamttitration zum Jodverbrauch für $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ erhält man den Jodverbrauch für Sulfid und damit die in der Lösung enthaltene Sulfidmenge.

c) Quantitative Untersuchung bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte

Versuch 32

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Natriumarsenit bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte.

Durchführung: 989,1mg As_2O_3 und 1,2g NaOH werden in 15-20ml Wasser gelöst und zu einer Lösung von 2,481g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= 1,581g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in 20ml H_2O gegeben. Es tritt augenblicklich starke Erwärmung ein und nach 1-2 Minuten scheidet sich ein Kristallbrei ab, der in Wasser aufgelöst, in einen 100ml Meßkolben gebracht und aufgefüllt wird.

Analyse: a) Summe $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3

Jeweils 5ml der aufgefüllten Lösung werden, nach Verdünnen mit ca 10ml Wasser, mit 2-3ml Eisessig versetzt und in vorgelegte überschüssige Jodlösung von bekanntem Gehalt gebracht. Nach 5 Minuten wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für 5ml Lösung
1	25,0	5,09	19,91
2	25,0	5,06	19,94

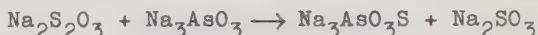
b) Bestimmung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$

Jeweils 5ml der aufgefüllten Lösung werden, nach Verdünnen mit ca 20ml H_2O mit ca 10ml Formalin versetzt, mit 2-3ml Eisessig angesäuert und in vorgelegte Jodlösung von bekanntem Gehalt gegeben. Nach ca 5 Minuten wird das überschüssige Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für 5ml	100ml Lösung
1	20,0	10,05	9,95	199,0
2	20,0	10,03	9,97	199,4

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.
 199,0 bzw. 199,4ml 0,1n Jodlösung entsprechen 2,2284 bzw.
 2,2329g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

Für eine Einwage von 2,481g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich bei
 quantitativer Umsetzung mit der stöchiometrischen Menge
 Arsenit nach der Gleichung



eine Natriummonothioarsenatmenge zu 2,2397g.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 2,2284g = 99,5% und 2,2329g = 99,7%.

c) Na_2SO_3 -Bestimmung

Aus der Differenz von verbrauchter Jodmenge für die Gesamt-
 titration (a) zur verbrauchten Jodmenge für die Titration
 von $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ (b) errechnet sich der Jodverbrauch für die
 Titration von Na_2SO_3 und damit die Menge des in der Lösung
 enthaltenen Sulfits.

a	b	a-b/5ml	a-b/100ml
19,91	9,95	9,96	- 199,2
19,94	9,97	9,97	199,4

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 6,3030mg Na_2SO_3 .

199,2 bzw. 199,4ml 0,1n Jodlösung entsprechen 1,2556 bzw.
 1,2568g Na_2SO_3 .

Na_2SO_3 gefunden: 1,2556g = 99,6% und 1,2568g = 99,7%.

Na_2SO_3 berechnet: 1,2606g.

d) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung durch Zusatz von CdCO_3 und jodometrische
 Bestimmung des gebildeten CdS .

5ml der aufgefüllten Lösung werden mit ca 30ml H_2O verdünnt,
 mit ca 0,2g CdCO_3 versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbad
 erwärmt. Das gebildete CdS wird mit überschüssigem CdCO_3 ab-
 filtriert, gut ausgewaschen und samt Filter in überschüssige
 mit 2-3ml Eisessig versetzte Jodlösung von bekanntem Gehalt
 gebracht. Nach 15 Minuten wird das überschüssige Jod mit
 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Vorgelegte Jodmenge: 20,0ml 0,1n Lösung

Zurücktitrierte Jodmenge: 10,04ml 0,1n Lösung

Jodverbrauch: 9,96ml 0,1n Lösung, entspricht 199,2ml für
 100ml Reaktionslösung.

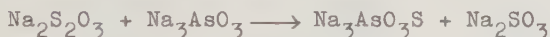
1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

199,2ml 0,1n Jodlösung entsprechen 2,2306g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 2,2306g.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 2,2397g.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren stöchiometrische Mengen von Natriumthiosulfat und Natriumarsenit quantitativ miteinander unter Bildung der nach



erforderlichen Mengen von Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit.

Versuch 33

Zweck: siehe Versuch 32, aber mit weniger konzentrierten Lösungen der Ausgangsprodukte.

Durchführung: 24,821g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 15,813g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden in 50ml Wasser gelöst und auf 250ml aufgefüllt.

9,891g As_2O_3 und 12,0g NaOH wurden in 50ml Wasser aufgelöst und auf 250ml aufgefüllt.

Diese Standardlösungen wurden für die folgenden Versuche verwendet.

5ml (= 383,8mg) Arsenitlösung und 5ml (= 316,26mg) Natriumthiosulfatlösung wurden zu 50ml Wasser gegeben. Bei Raumtemperatur war keine Reaktion zu erkennen. Anschließend wurde die Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wurde die Lösung in einen 100ml Meßkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. 10ml dieser Lösung wurden zur Analyse verwendet. Durchführung der Analyse siehe Versuch 32.

a) Summe $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ und Na_2SO_3

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für	
			10ml	100ml Lösung
1	15,0	7,04	7,96	79,6
2	15,0	7,06	7,94	79,4

b) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für	
			10ml	100ml Lösung
1	10,0	6,02	3,98	39,8
2	10,0	6,03	3,97	39,7

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.
39,8 bzw. 39,7ml 0,1n Jodlösung entsprechen 445,68 bzw.
444,56mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 445,68mg = 99,5% und 444,56mg = 99,25%.
 $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 447,93mg.

c) Na_2SO_3 -Bestimmung

a	b	a-b/10ml	a-b/100ml
7,96	3,98	3,98	39,8
7,94	3,97	3,97	39,7

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 6,3030mg Na_2SO_3 .
39,8 bzw. 39,7ml 0,1n Jodlösung entsprechen 250,86 bzw.
250,23mg Na_2SO_3 .

Na_2SO_3 gefunden: 250,86mg = 99,5% und 250,23mg = 99,25%.
 Na_2SO_3 berechnet: 252,12mg.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren stöchiometrische Mengen Natriumthiosulfat und Natriumarsenit quantitativ miteinander unter Bildung der entsprechenden Mengen Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit.

d) Quantitative Untersuchung mit Arsenitunterschuß

Versuch 34

Zweck: Untersuchung des Arsenitabbaus von Natriumthiosulfat mit Arsenitunterschuß.

Durchführung: siehe Versuch 33.

Ausgangsmengen: 316,26mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 153,52mg Na_3AsO_3
(60% Unterschuß); Reaktionsdauer: 10 Minuten.

Die Reaktionslösung wird in einen 100ml Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt. Jeweils 20ml dieser Lösung werden zur Analyse verwendet.

a) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS

20ml der aufgefüllten Lösung werden mit 0,2g CdCO_3 versetzt und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Das gebildete CdS wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und jodometrisch bestimmt.

Jodverbrauch: 3,19ml 0,1n Lösung; entspricht 15,95ml für 100ml Reaktionslösung.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

15,95ml 0,1n Jodlösung entsprechen 178,61mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ = 99,69%.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 178,61mg.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 179,17mg.

b) Bestimmung des nicht umgesetzten Thiosulfats

Das Filtrat des CdS-Niederschlages wird mit ca 15ml Formalin versetzt, mit Eisessig angesäuert und mit 0,1n Jodlösung direkt titriert.

Jodverbrauch: 2,4ml 0,1n Lösung; entspricht 12,0ml für 100ml Reaktionslösung.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 15,8126mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

12,0ml 0,1n Jodlösung entsprechen 189,75mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Thiosulfat gefunden: 189,75mg.

Thiosulfat berechnet: 190,76mg.

Ergebnis: Ein Arsenitüberschuß führt unter den angegebenen Bedingungen zu keiner Veränderung der Ergebnisse. Der Arsenitabbau des Natriumthiosulfats gehorcht streng der nach Gl.53 s.S.34 aufgezeichneten Stöchiometrie.

e) Quantitative Untersuchung mit Arsenitüberschuß

Versuch 35

Zweck: Untersuchung des Arsenitabbaus von Natriumthiosulfat mit Arsenitüberschuß.

Durchführung: siehe Versuch 33.

Ausgangsmengen: 316,26mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 767,6mg Na_3AsO_3 (100% Überschuß); Reaktionsdauer 10 Minuten.

Die Reaktionslösung wird in einen 100ml Meßkolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt.

a) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS

10ml der aufgefüllten Lösung werden mit 0,5g CdCO_3 versetzt und auf dem Wasserbad 10 Minuten erwärmt. Dabei bildet sich CdS, das jodometrisch bestimmt wird.

Jodverbrauch: 3,99ml 0,1n Lösung; entspricht 39,9ml für 100ml Reaktionslösung.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

39,9ml 0,1n Jodlösung entsprechen 446,6mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 446,6mg.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 447,93mg.

b) Na_2SO_3 -Bestimmung als BaSO_4

Zu 25ml der aufgefüllten Lösung werden ca 0,8g CdCO_3 gegeben, 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das gebildete CdS abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, das Filtrat mit 2-3ml 30%igem H_2O_2 versetzt und gekocht. Dabei wird Sulfit zu Sulfat oxydiert und mit BaCl_2 als BaSO_4 bestimmt.

Auswage BaSO_4 : 114,93mg = 15,79mg S = 62,08mg Na_2SO_3 . Für 100ml Reaktionslösung ergibt sich eine Sulfitmenge von 248,32mg.

Na_2SO_3 gefunden: 248,32mg.

Na_2SO_3 berechnet: 252,12mg.

Ergebnis: Werden Natriumthiosulfat und Natriumarsenit nicht im Molverhältnis 1:1, sondern in einem größeren Verhältnis in Bezug auf Natriumarsenit miteinander zur Reaktion gebracht, so entsteht entsprechend der Thiosulfatmenge wieder quantitativ Natriummonothioarsenat und Natriumsulfit, während das überschüssige Natriumarsenit unverändert bleibt.

5) Arsenitabbau von Polythionaten

Versuch 36

Zweck: Quantitative Untersuchung des Arsenitabbaus von Natriumtetrathionat bei stöchiometrischem Ansatz der Ausgangsprodukte.

Durchführung: Zu 2,967g As_2O_3 und 4,40g NaOH in 30ml H_2O wird eine Lösung von 3,0626g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegeben, 30 Minuten im bedeckten Gefäß auf dem Wasserbad erwärmt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einen 100ml Meßkolben gebracht und aufgefüllt.

a) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS

5ml der aufgefüllten Lösung werden mit 20-30ml Wasser verdünnt, ca 0,5g CdCO_3 zugefügt, 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das dabei gebildete CdS abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und jodometrisch bestimmt.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für .5ml	100ml Lösung
1	25,0	5,18	19,82	396,4
2	25,0	5,20	19,80	396,0

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

396,4 bzw. 396,0ml 0,1n Jodlösung entsprechen 4,4388 bzw. 4,4344g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 4,4388g und 4,4344g.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 4,4793g.

Fehler: 0,9-1%.

b) Na_2SO_3 -Bestimmung als BaSO_4

Das Filtrat des CdS-Niederschlages wird mit 2-3ml 30%igem H_2O_2 versetzt und gekocht. Dabei wird Sulfit zu Sulfat oxydiert und mit BaCl_2 als BaSO_4 bestimmt.

Probe 1) Auswage BaSO_4 : 230,15mg = 31,62mg S = 124,29mg Na_2SO_3 .
Für 100ml Lösung ergibt sich: 2,4858g Na_2SO_3 .

Probe 2) Auswage BaSO_4 : 231,70mg = 31,83mg S = 125,13mg Na_2SO_3 .
Für 100ml Lösung ergibt sich: 2,5026g Na_2SO_3 .

Na_2SO_3 gefunden: 2,4858g und 2,5026g.

Na_2SO_3 berechnet: 2,5212g.

Fehler: 0,7-1,4%.

c) Na_3AsO_4 -Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Aus 10ml der aufgefüllten Lösung wird Arsenat als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ gefällt, zur Reinigung in verdünnter HCl gelöst, nochmals gefällt, zum Pyroarsenat geglüht und als solches ausgewogen.

Auswage $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 150,8mg = 201,97mg Na_3AsO_4 .

Auswage $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 152,4mg = 204,11mg Na_3AsO_4 .

Na_3AsO_4 gefunden: 2,0197g und 2,0411g.

Na_3AsO_4 berechnet: 2,079g. Fehler: 1,8-2,8%.

Qualitativer Nachweis der bei der Reaktion zwischen Natriumtetrathionat und Natriumarsenit entstandenen Reaktionsprodukte.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$: Zugabe von verdünnter HCl zur wässrigen Lösung führt bei Raumtemperatur nur sehr langsam, beim Erwärmen sehr rasch zu einer Schwefelabscheidung, konz. HCl bewirkt den gleichen Effekt bereits bei Raumtemperatur. CdCO_3 -Zusatz führt zur Bildung von CdS. Alle anderen Reaktionsprodukte geben diese Reaktion nicht.

Na_2SO_3 : Zusatz von HCl entwickelt SO_2 .

Na_3AsO_4 : Als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$; $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gibt keine Fällung.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren stöchiometrische Mengen Natriumtetrathionat und Natriumarsenit quantitativ miteinander unter Bildung der nach Gl.76 (s.S.40) erforderlichen Mengen Natriummonothioarsenat, Natriumarsenat und Natriumsulfit.

Versuch 37

Zweck: siehe Versuch 36, aber mit 50%igem Arsenitüberschuß.

Durchführung: siehe Versuch 36.

Ausgangsmengen: 3,0626g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,4509g As_2O_3 und 5,40g NaOH; Reaktionszeit: 30 Minuten.

a) $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für	
			5ml	100ml Lösung
1	25,0	5,17	19,83	396,6
2	25,0	5,19	19,81	396,2

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

396,6 bzw. 396,2ml 0,1n Jodlösung entsprechen 4,4411 bzw.

4,4366g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 4,4411g und 4,4366g.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 4,4794g.

Fehler: 0,85-0,95%.

Na_2SO_3 -Bestimmung als BaSO_4 .

Probe 1) Auswage BaSO_4 : 230,8mg = 31,71mg S = 124,64mg Na_2SO_3 .

Für 100ml Lösung ergibt sich: 2,4928g Na_2SO_3 .

Probe 2) Auswage BaSO_4 : 232,5mg = 31,93mg S = 125,51mg Na_2SO_3 .

Für 100ml Lösung ergibt sich: 2,5102g Na_2SO_3 .

Na_2SO_3 gefunden: 2,4928g und 2,5102g.

Na_2SO_3 berechnet: 2,5212g.

Fehler: 0,5-1,1%.

Na_3AsO_4 -Bestimmung für 10ml Lösung

Auswage $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 153,5mg = 205,05mg Na_3AsO_4

Auswage $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$: 152,7mg = 204,51mg Na_3AsO_4

Na_3AsO_4 gefunden: 2,0505g und 2,0451g.

Na_3AsO_4 berechnet: 2,079g.

Fehler: 1,3-1,6%.

Ergebnis: Werden $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und Na_3AsO_3 nicht im Verhältnis 1:3, sondern in einem größeren Verhältnis in Bezug auf Arsenit miteinander zur Reaktion gebracht, dann entsteht entsprechend der Natriumtetrathionatmenge wieder quantitativ Natriummonothioarsenat, Natriumarsenat und Natriumsulfit, während das überschüssige Natriumarsenit unverändert bleibt.

Versuch 38

Zweck: Arsenitabbau von Natriumtrithionat.

Durchführung: wie in Versuch 36.

Ausgangsmengen: 244,24mg $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 10ml H_2O ,

197,9mg As_2O_3 und 240mg NaOH in 30ml H_2O .

Reaktionsdauer: 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS für 20ml der aufgefüllten Lösung.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für	
			20ml	100ml Lösung
1	10,0	6,02	3,98	19,9
2	10,0	6,03	3,97	19,85

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,1983mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

19,9 bzw. 19,85ml 0,1n Jodlösung entsprechen 222,84 bzw. 222,28mg $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 222,84mg und 222,28mg.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 223,98mg.

Fehler: 0,55-0,75%.

Ergebnis: Natriumtrithionat reagiert unter den angegebenen Bedingungen mit Natriumarsenit quantitativ unter Bildung der geforderten Menge Natriummonothioarsenat. Pro Mol Trithionat entsteht ein Mol Monothioarsenat.

Versuch 39

Zweck: Arsenitabbau von Kaliumpentathionat.

Durchführung: wie in Versuch 36.

Ausgangsmengen: 352,5mg $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10ml H_2O ,

395,64mg As_2O_3 und 673,25mg KOH in 20ml H_2O .

Reaktionsdauer: 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen.

$\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$ -Bestimmung als CdS für 10ml der aufgefüllten Lösung.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für 10ml	100ml Lösung
1	10,0	4,77	5,23	52,3
2	10,0	4,78	5,22	52,2

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 13,6132mg $\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

52,3 bzw. 52,2ml 0,1n Jodlösung entsprechen 711,97 bzw.

710,6mg $\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$.

$\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$ gefunden: 711,97mg und 710,6mg.

$\text{K}_3\text{AsO}_3\text{S}$ berechnet: 716,79mg.

Fehler: 0,67-0,84%.

Ergebnis: Kaliumpentathionat reagiert unter den angegebenen Bedingungen mit Kaliumarsenit quantitativ unter Bildung der geforderten Menge Kaliummonothioarsenat. Pro Mol Pentathionat entstehen 3 Mol Monothioarsenat.

Versuch 40

Zweck: Arsenitabbau von Kaliumhexathionat.

Durchführung: wie in Versuch 36.

Ausgangsmengen: 366,58mg $\text{K}_2\text{S}_6\text{O}_6$ in 10ml H_2O ; 593,46mg As_2O_3 und 1009,87mg KOH in 20-25ml H_2O .

Reaktionsdauer: 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen.

K_3AsO_3 -Bestimmung als CdS für 10ml der aufgefüllten Lösung.

Probe	ml 0,1n Jod vorgelegt	ml 0,1n Jod zurücktitriert	Jodverbrauch für	
			10ml	100ml Lösung
1	15,0	7,05	7,95	79,5
2	15,0	7,04	7,96	79,6

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 13,6132mg K_3AsO_3 .

79,5 bzw. 79,6ml 0,1n Jodlösung entsprechen 1082,25 bzw.

1083,6mg K_3AsO_3 .

K_3AsO_3 gefunden: 1082,25mg und 1083,6mg.

K_3AsO_3 berechnet: 1089,06mg.

Fehler: 0,5-0,62%.

Ergebnis: Kaliumhexathionat reagiert unter den angegebenen Bedingungen mit Kaliumarsenit quantitativ unter Bildung der geforderten Mengen Kaliummonothioarsenat. Pro Mol Hexathionat entstehen 4 Mol Monothioarsenat.

6) Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliumchlorat auf Schwefelketten

Versuch 41

Zweck: Umsetzungen von Kaliumchlorat mit elementarem Schwefel in homogener organisch-wässriger, organisch-wässriger und wässriger Lösung.

Durchführung: a) In homogener organisch-wässriger Lösung 15-20mg Schwefel werden in 3ml CHCl_3 gelöst und zu 20ml 10%iger wässriger Kaliumchloratlösung gegeben. Zusatz von ca 100ml Aceton oder 50ml Methanol bzw. Äthanol bewirkt Homogenisierung der beiden Phasen. Während der Homogenisierung scheidet sich Schwefel aus. Zusatz von 0,1g CdCO_3 führt nicht zur Bildung von CdS . Bei Raumtemperatur hat somit keine Reaktion stattgefunden, Daraufhin wurde die homogenisierte Lösung ca 30 Minuten auf $70-80^\circ\text{C}$ erwärmt. Auch hier war keine Reaktion zu erkennen.

b) In organisch-wässriger Lösung

10-20mg Schwefel werden in 3ml CHCl_3 gelöst, mit 20ml 10%iger wässriger Kaliumchloratlösung versetzt und ca 30 Minuten gekocht. Dabei verdunstet das organische Lösungsmittel sehr schnell und Schwefel scheidet sich in feiner Verteilung aus. Mit Bleiacetatpapier ließen sich Spuren von H_2S feststellen. Die Ausgangsprodukte blieben in unveränderter Form zurück. Auch Zusatz von Pril führte zu keiner Reaktion.

c) In wässriger Lösung

10-20mg Schwefel werden mit 20ml 10%iger wässriger Kaliumchloratlösung eine Stunde lang im bedeckten Gefäß gekocht. Nach außen hin war keine Reaktion zu erkennen. Nach ca 30 Minuten konnte mit Bleiacetatpapier eine geringe H_2S -Entwicklung nachgewiesen werden. Der eingesetzte Schwefel blieb unverändert in der Lösung zurück.

d) Blindversuch

20-30mg Schwefel werden in 50ml Wasser gekocht. Nach ca 30 Minuten entwickelt sich etwas H_2S .

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagiert elementarer Schwefel nicht mit Kaliumchlorat.

Versuch 42

Zweck: Untersuchung des Verhaltens einer wässrigen Polythionatlösung gegen Kaliumchlorat.

Durchführung: In 3 Parallelversuchen wurden je 1g Natriumtrithionat, Natriumtetrathionat und Kaliumpentathionat in je 20ml Wasser gelöst, zu einer Lösung von ca 0,8g Kaliumchlorat in 30ml Wasser gegeben und unter Rückfluß gekocht. Nach 30 Minuten waren die Lösungen mit Tri- und Tetrathionat noch vollkommen klar, während die Lösung mit Pentathionat sich trübte und Schwefel abschied. Hier konnte etwas H_2S mit Bleiacetatpapier nachgewiesen werden.

Ergebnis: Trithionat, Tetrathionat und Pentathionat reagieren unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Kaliumchlorat.

7) Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Phenylmagnesiumbromid

a) Darstellung von Diphenyltetrasulfid

Versuch 43

Zweck: Darstellung von Diphenyltetrasulfid.

Durchführung: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{SH} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_4 + 2\text{HCl}$

5g frisch destilliertes reines Thiophenol werden in einem 250ml Dreihalskolben in 50-60ml absolutem Äther gelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und ein Gemisch von 3,06g S_2Cl_2 (Molverhältnis 1:1) mit 50ml trockenem Äther zugetropft. Durch einen trockenen Stickstoffstrom wird die Luftfeuchtigkeit bis zum Ende der Reaktion ausgeschlossen. Nach einstündigem Verweilen bei Raumtemperatur wird die ätherische Lösung zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs zunächst mit Wasser, dann mit 2n NaOH-Lösung und schließlich noch mehrmals mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Man läßt den Äther verdunsten. Der gelbe ölige Rückstand wurde durch Kühlen zur Kristallisation gebracht. Die schwach gelblichen Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,15g = 95,9% der Theorie

Fp: 35°C (Lit.Fp: 34-35°C)

Schwefelbestimmung nach Wurzschildtaufschluß

Einwage: 253,6mg

Auswage BaSO_4 : 833,7mg = 114,53mg S = 99,5%

Ergebnis: Aus 5g Thiophenol und 3,06g S_2Cl_2 wurden 6,15g Diphenyltetrasulfid dargestellt. Die Ausbeute betrug 95,9%.

b) Qualitative Untersuchung

Versuch 44

Zweck: Qualitative Untersuchung, ob zwischen Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung eine Reaktion stattfindet.

Durchführung: Man läßt eine ätherische Diphenyltetrasulfid-Lösung (eine Spatelspitze Diphenyltetrasulfid in 10ml abs.

Äther) in eine vorgelegte Phenylmagnesiumbromidlösung tropfen. Dabei erwärmt sich die Lösung etwas. Sie ist vollkommen klar und schwach gelb gefärbt. Anschließend wird unter Eiskühlung mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Durch Zusatz von Äthanol ließen sich die beiden Phasen homogenisieren. Die Lösung zeigte nach dem Zersetzen typischen Thiophenolgeruch und einen Jodverbrauch.

Ergebnis: Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid reagieren bereits bei Raumtemperatur miteinander. Qualitativ konnte die Bildung von Thiophenol am Geruch festgestellt werden. Die Reaktionslösung zeigte einen Jodverbrauch.

c) Analysenmethode zur Bestimmung von Thiophenol und Diphenylsulfid nebeneinander

Versuch 45

Zweck: Jodometrische und bromometrische Bestimmung von Thiophenol (Phenylmonosulfan).

Durchführung: a) Jodometrische Bestimmung von Thiophenol
5ml = 5,39g = 48,93mMol Thiophenol werden in einen 100ml Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt. Jeweils 1 oder 2ml dieser Lösung werden zu ca 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben vorgelegt, mit 2-3ml Eisessig versetzt und mit 0,1n Jodlösung bis zum Auftreten der gelben Jodfarbe direkt titriert.

1ml Lösung enthält 53,9mg Thiophenol = 0,4893mMol.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 3,2066mg S = 11,017mg Thiophenol.

Probe	Lösung (ml)	ml 0,1n Jod	mg ϕ SH	mg ϕ SH(ber.)	Fehler
1	1	4,88	53,76	53,9	-0,26%
2	1	4,87	53,65	53,9	-0,46%
3	2	9,76	107,53	107,8	-0,26%

b) Bromometrische Bestimmung von Thiophenol nach Addition an Acrylnitril.

Jeweils 1 oder 2ml der aufgefüllten Lösung werden zu 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben gebracht, mit 2-3ml 10%iger Kaliumhydroxydlösung versetzt, ca 1-2ml Acrylnitril zugefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach ca 5 Minuten wird mit

3ml konz. HCl und 3-4ml Eisessig angesäuert und mit 0,1n Kaliumbromat-Kaliumbromid-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.

1ml 0,1n KBrO_3 -KBr-Lösung entspricht 1,6033mg S = 5,5085mg Thiophenol.

Probe	ml Lösung	0,1n BrO_3^- -Br ⁻	mg ϕ SH	mg ϕ SH(ber.)	Fehler
1	1	9,75	53,71	53,9	-0,35%
2	1	9,74	53,65	53,9	-0,46%
3	2	19,50	107,42	107,8	-0,35%

Ergebnis: Thiophenol kann sowohl direkt jodometrisch als auch bromometrisch nach vorhergehender Addition an Acrylnitril quantitativ bestimmt werden. Die Fehler liegen unter 0,5%

Versuch 46

Zweck: Bestimmung von Diphenylsulfid durch bromometrische Titration.

Durchführung: 3ml = 3,356g = 18,01mMol Diphenylsulfid werden in einen 100ml Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt. Jeweils 1 oder 2ml dieser Lösung werden zu 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben vorgelegt, mit 3-4ml konz. Salzsäure versetzt und mit 0,1n KBrO_3 -KBr-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.

1ml Lösung enthält 33,56mg Diphenylsulfid = 0,1801mMol.

1ml 0,1n KBrO_3 -KBr-Lösung entspricht 9,313mg Diphenylsulfid.

Probe	ml Lösung	0,1n BrO_3^- -Br ⁻	mg ϕ_2 S	mg ϕ_2 S(ber.)	Fehler
1	1	3,58	33,34	33,56	-0,65%
2	2	7,18	66,86	67,12	-0,37%
3	2	7,18	66,86	67,12	-0,37%

Ergebnis: Diphenylsulfid kann bromometrisch quantitativ bestimmt werden. Der Fehler liegt unter 1%.

Versuch 47

Zweck: Bestimmung von Thiophenol und Diphenylsulfid nebeneinander.

Durchführung: 5ml = 5,39g = 48,93mMol Thiophenol und 3ml =

= 3,356g = 18,01mmol Diphenylsulfid werden in einem 100ml Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt. Die Bestimmung von Thiophenol und Diphenylsulfid wird in zwei aliquoten Teilen durchgeführt.

a) Thiophenolbestimmung: Jeweils 1ml der aufgefüllten Lösung wird zu 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben vorgelegt, mit 2-3ml Eisessig versetzt und mit 0,1n Jodlösung bis zum Auftreten von freiem Jod, das die klare farblose Lösung gelb färbt, titriert.

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,017mg Thiophenol.

Probe	ml Lösung	0,1n Jod	mg ϕ SH	mg ϕ SH(ber.)	Fehler
1	1	4,88	53,76	53,9	-0,26%
2	1	4,89	53,87	53,9	-0,05%
3	1	4,88	53,76	53,9	-0,26%

b) Diphenylsulfidbestimmung: Jeweils 1ml der aufgefüllten Lösung wird zu 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben vorgelegt, mit 2-3ml 10%iger KOH-Lösung versetzt, ca 1-2ml Acrylnitril zugefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach ca 5 Minuten wird mit 3ml konz. HCl und 3-4ml Eisessig angesäuert und mit 0,1n KBrO₃-KBr-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.

Probe	ml Lösung	0,1n BrO ₃ ⁻ Br ⁻
1	1	13,34
2	1	13,35
3	1	13,35

Die Menge des in der Lösung vorhandenen Diphenylsulfids ergibt sich durch Differenzbildung nach folgender Formel:

$$\text{Diphenylsulfid(mg)} = (\text{ml BrO}_3^-\text{Br}^- - 2(\text{ml J})) \cdot F$$

F = Faktor von 1ml 0,1n BrO₃⁻Br⁻-Lösung für Diphenylsulfid.

1ml 0,1n KBrO₃-KBr-Lösung entspricht 9,313mg Diphenylsulfid.

(a) ml BrO ₃ ⁻ Br ⁻	(b) 2(ml J)	(a-b)	(a-b)F mg ϕ ₂ S	mg ϕ ₂ S(ber.)	Fehler
13,34	2·4,88	3,58	33,34	33,56	-0,65%
13,35	2·4,89	3,57	33,25	33,56	-0,93%
13,35	2·4,88	3,59	33,43	33,56	-0,38%

Thiophenol gefunden: 53,76mg und 53,87mg.

Thiophenol berechnet: 53,9mg.

Fehler: 0,05-0,26%.

Diphenylsulfid gefunden: 33,34mg, 33,25mg und 33,43mg.

Diphenylsulfid berechnet: 33,56mg.

Fehler: 0,38-0,93%.

Ergebnis: Mischungen von Thiophenol und Diphenylsulfid lassen sich titrimetrisch in zwei aliquoten Teilen quantitativ bestimmen. Im 1. Teil wird Thiophenol direkt jodometrisch bestimmt. Der 2. Teil wird nach Behandeln mit Acrylnitril mit Bromat-Bromid-Lösung titriert. Die Menge Diphenylsulfid wird durch Differenzbildung erhalten. Der Fehler liegt unter 1%.

d) Quantitative Untersuchung

Versuch 48

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Diphenyltetrasulfan und Phenylmagnesiumbromid.

Durchführung: Aus 1,6g Magnesiumspänen und 10g Brombenzol in 25ml absolutem Äther gelöst wird Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Hierzu läßt man unter Rühren (Magnetrührer) eine Lösung von 690mg Diphenyltetrasulfid in 40ml absolutem Äther zutropfen und spült zweimal mit ca 10ml absolutem Äther nach. Außer einer Erwärmung der Lösung ist kein äußeres Zeichen einer Reaktion zu erkennen. Nach dem Zutropfen der Diphenyltetrasulfidlösung wird die klare Reaktionslösung noch 5-10 Minuten bis zum Sieden des Äthers erhitzt.

Anschließend wird das Reaktionsgut und überschüssige Grignardlösung unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und zur Lösung des hierbei ausgefallenen $Mg(OH)_2$ ca 8-10ml Salzsäure (ca 5ml konz. HCl + 10ml H_2O) zugefügt. Es bilden sich zwei Phasen. Die ätherische Schicht ist schwach gelb gefärbt. Man gibt soviel Äthanol zu, bis beide Phasen homogenisiert sind. Die vollkommen klare, fast farblose homogene Lösung wird in einen 250ml Meßkolben gebracht und mit Äthanol aufgefüllt.

a) Thiophenolbestimmung

Jeweils 10ml der aufgefüllten Lösung werden zu 30-40ml Äthanol in einen Titriertkolben gegeben, mit 3-4ml Eisessig versetzt und mit 0,1n Jodlösung bis zum Auftreten von freiem Jod

titriert (Gelbfärbung der äthanolischen Lösung).

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,017mg Thiophenol.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n Jodverbrauch für 10ml 250ml Lösung	mg ϕ SH
1	10	2,93 73,25	807,0
2	10	2,93 73,25	807,0
3	10	2,94 73,50	809,75

b) Diphenylsulfidbestimmung

Jeweils 10ml der aufgefüllten Lösung werden zu 30-40ml Äthanol in einen Titrierkolben gegeben, mit ca 5ml 10%iger KOH-Lösung versetzt, ca 2-3ml Acrylnitril zugefügt und kräftig geschüttelt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach 5 Minuten wird mit 3ml konz. HCl und ca 5ml Eisessig versetzt und mit 0,1n KBrO_3 -KBr-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n KBrO_3 -KBr-Verbrauch für 10ml 250ml Lösung	
1	10	7,80	195,0
2	10	7,81	195,25
3	10	7,82	195,5

Die Menge des bei der Reaktion gebildeten Diphenylsulfids ergibt sich durch Differenzbildung nach folgender Formel:

$$\text{Diphenylsulfid(mg)} = (\text{ml } \text{KBrO}_3\text{-KBr} - 2(\text{ml J})) \cdot F$$

$$F = 9,313\text{mg Diphenylsulfid}$$

(a) ml KBrO_3 -KBr	(b) 2(ml J)	(a-b)	(a-b)F mg ϕ_2 S
195,0	146,5	48,5	451,68
195,25	146,5	48,75	454,00
195,5	147,0	48,5	451,68

c) Bestimmung des Verhältnisses von ϕ SH: ϕ_2 S

Molekulargewicht Thiophenol: 110,17.

Molekulargewicht Diphenylsulfid: 186,27.

$$\frac{807,0}{110,17} : \frac{451,68}{186,27} = 7,325 : 2,425 = 3,02 : 1 .$$

$$\frac{807,0}{110,17} : \frac{454,00}{186,27} = 7,325 : 2,437 = 3,00 : 1 .$$

$$\frac{809,75}{110,17} : \frac{451,68}{186,27} = 7,316 : 2,425 = 3,01 : 1 .$$

Thiophenol gefunden: 807,0mg und 809,75mg.

Thiophenol berechnet: 807,46.

Fehler: 0,06-0,29%.

Diphenylsulfid gefunden: 451,68mg und 454,0mg.

Diphenylsulfid berechnet: 455,05mg.

Fehler: 0,23-0,74%.

Ergebnis: Diphenyltetrasulfid reagiert mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid quantitativ unter Bildung von Thiophenol und Diphenylsulfid im Molverhältnis 3:1, d.h. aus 1 Mol Diphenyltetrasulfid entstehen 3 Mol Thiophenol und 1 Mol Diphenylsulfid wie es die Theorie des nucleophilen Abbaus verlangt.

Versuch 49

Zweck und Durchführung: siehe Versuch 48.

Ausgangsmengen: 273,4mg Diphenyltetrasulfid in 20ml Äther
Grignardreagens: 0,8g Mg und 5g Brombenzol.

a) Thiophenolbestimmung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,017mg Thiophenol.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n Jodverbrauch für 20ml	250ml Lösung	mg ϕ SH
1	20,0	2,32	29,0	319,49
2	20,0	2,33	29,125	320,87
3	20,0	2,32	29,0	319,49

b) Diphenylsulfidbestimmung

Probe	ml Lösung	ml 0,1n KBrO_3 -KBr-Verbrauch 20ml	250ml Lösung
1	20,0	6,18	77,25
2	20,0	6,19	77,375
3	20,0	6,18	77,25

Diphenylsulfid(mg) = (ml KBrO_3 -KBr - 2(ml J)) $\cdot$ F

F = 9,313mg Diphenylsulfid

(a) ml KBrO_3 -KBr	(b) 2(ml J)	(a-b)	(a-b)F mg ϕ_4 S
77,25	58,0	19,25	179,28
77,375	58,25	19,125	178,11
77,25	58,0	19,25	179,28

c) Bestimmung des Verhältnisses von ϕ SH: ϕ_2 S

Molekulargewicht Thiophenol: 110,17.

Molekulargewicht Diphenylsulfid: 186,27.

$$\frac{319,49}{110,17} : \frac{179,28}{186,27} = 2,90 : 0,96245 = 3,013 : 1 .$$

$$\frac{320,87}{110,17} : \frac{178,11}{186,27} = 2,912 : 0,9562 = 3,043 : 1 .$$

$$\frac{319,49}{110,17} : \frac{179,28}{186,27} = 2,90 : 0,9625 = 3,013 : 1 .$$

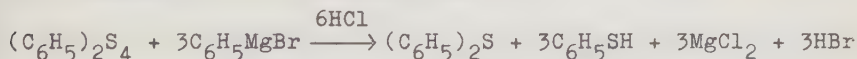
Thiophenol gefunden: 319,49mg und 320,87mg.

Thiophenol berechnet: 319,95mg. Fehler: -0,16 bis +0,3%.

Diphenylsulfid gefunden: 179,28mg und 178,11mg.

Diphenylsulfid berechnet: 180,31mg. Fehler: -0,57 bis -1,2%.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren
Diphenyltetrasulfid und Phenylmagnesiumbromid quantitativ
miteinander unter Bildung der nach



erforderlichen Mengen Diphenylsulfid und Thiophenol.

8) Abbau von Diphenyltetrasulfid mit Lithiumphenyl

Versuch 50

Zweck: Quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen Diphenyltetrasulfid und Lithiumphenyl.

Durchführung: Aus 0,350g Li in 60ml absolutem Äther und 4g Brombenzol in 15ml abs. Äther wird eine Phenyllithiumlösung dargestellt. Hierzu läßt man eine Lösung von 234,4mg Diphenyltetrasulfid in 25ml abs. Äther zutropfen.

Aufarbeitung und Analyse des Reaktionsgutes siehe Versuch 47.

a) Thiophenolbestimmung

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 11,017mg Thiophenol.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n Jodverbrauch für 20ml	250ml Lösung	mg ϕ SH
1	20,0	2,0	25,0	275,43
2	20,0	1,99	24,875	274,05
3	20,0	2,0	25,0	275,43

b) Diphenylsulfidbestimmung

Probe	ml Lösung	ml 0,1n KBrO_3 -KBr-Verbrauch für 20ml	250ml Lösung
1	20,0	5,33	66,625
2	20,0	5,32	66,50
3	20,0	5,32	66,50

$$\text{Diphenylsulfid(mg)} = (\text{ml } \text{KBrO}_3\text{-KBr} - 2(\text{ml J})) \cdot F$$

F = 9,313mg Diphenylsulfid

ml KBrO_3 -KBr	(a)	(b)	(a-b)	(a-b)F mg ϕ_2 S
66,625		2(ml J)		
	66,625	50,0	16,625	154,83
	66,50	49,75	16,75	155,99
	66,50	50,0	16,50	153,67

c) Bestimmung des Verhältnisses von ϕ SH : ϕ_2 S

Molekulargewicht Thiophenol: 110,17.

Molekulargewicht Diphenylsulfid: 186,27.

$$\frac{275,43}{110,17} : \frac{154,83}{186,27} = 2,50 : 0,8312 = 3,007 : 1 .$$

$$\frac{274,05}{110,17} : \frac{155,99}{186,27} = 2,4875 : 0,83746 = 2,97 : 1 .$$

$$\frac{275,43}{110,17} : \frac{153,67}{186,27} = 2,50 : 0,82496 = 3,03 : 1 .$$

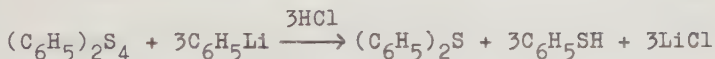
Thiophenol gefunden: 275,43mg und 274,05mg.

Thiophenol berechnet: 274,31mg. Fehler: -0,1 bis +0,41%.

Diphenylsulfid gefunden: 154,83mg, 155,99mg und 153,67mg.

Diphenylsulfid berechnet: 154,59mg. Fehler: -0,6 bis +0,9%.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen reagieren Diphenyltetrasulfid und Phenyllithium quantitativ miteinander unter Bildung der nach



erforderlichen Mengen Diphenylsulfid und Thiophenol.

9) Elementarer Schwefel und Grignardverbindungen

Versuch 51

Zweck: Umsetzung von elementarem Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid im Molverhältnis 8:1.

Durchführung: In einem 250ml Meßkolben werden 120mg Schwefel in 150ml abs. Äther gelöst. Nun läßt man unter Rühren (Magnetrührer) 2,5ml (= 85mg) Phenylmagnesiumbromidlösung mit 40ml abs. Äther langsam zutropfen und füllt mit abs. Äther auf. Ein äußeres Zeichen einer Reaktion war nicht zu erkennen. Die Reaktionslösung war vollkommen klar.

Beleganalyse:

1a) Bestimmung von Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel und Thiophenol und H_2S aus evtl. vorhandener Schwefelkette

25ml der aufgefüllten Lösung werden mit 5ml H_2O zersetzt und mit 0,2g $CdCO_3$ versetzt. Es bildet sich kein CdS .

25ml der aufgefüllten Lösung werden mit 5ml H_2O und 5ml HCl zersetzt, mit 25ml Äthanol homogenisiert und mit 0,05n Jodlösung bis zum Auftreten von freiem Jod titriert.

1ml 0,05n Jodlösung entspricht 1,6033mg Schwefel.

Probe	ml Lösung	ml 0,05n Jodverbrauch für 25ml	mg S als ϕSH 250ml Lösung
1	25,0	0,76	12,16
2	25,0	0,77	12,32

1b) Diphenylsulfidbestimmung

25ml der aufgefüllten Lösung werden mit 5ml H_2O zersetzt, mit 3-4ml 10%iger KOH -Lösung versetzt, 1ml Acrylnitril zugefügt und kräftig geschüttelt. Nach 2-3 Minuten wird nach Ansäuern mit 3ml HCl und 5ml Eisessig mit 0,05n Bromat-Bromid-Lösung bis zum Auftreten von freiem Brom titriert.

Probe	ml Lösung	ml 0,05n $KBrO_3$ - KBr -Verbrauch für 25ml	mg S 250ml Lösung
1	25,0	1,83	18,3
2	25,0	1,85	18,5

$mg S \text{ (Diphenylsulfid)} = (ml KBrO_3KBr - 2(ml J)) \cdot F$

$F = 0,80165mg S.$

(a) ml $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$	(b) 2(ml J_2)	(a-b)	(a-b) · F mg S im ϕ S
18,3	15,2	3,1	2,485
18,5	15,4	3,1	2,485

2) Heterogener Sulfitabbau: Dabei wird bestimmt: Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel und Thiophenol und Schwefel aus evtl. vorhandener Schwefelkette.

25ml der aufgefüllten Lösung werden unter Umschwenken in 20ml 4%ige wässrige Natriumsulfitlösung gegeben. Eine vorübergehende Gelbfärbung, wie sie beim Abbau der Sulfane mit Sulfit und Arsenit auftrat, wurde nicht beobachtet. Nach 5Minuten wird durch Zugabe von 30ml Formalin überschüssiges Sulfit gebunden, mit Eisessig angesäuert und mit 0,05n Jodlösung titriert.

Probe	ml Lösung	ml 0,05n Jodverbrauch für 25ml	250ml Lösung
1	25,0	0,76	7,6
2	25,0	0,77	7,7

3) Homogener Sulfitabbau: Dabei wird bestimmt: Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel, dann Thiophenol und Schwefel aus evtl. gebildeter Schwefelkette und schließlich nicht umgesetzter Schwefel.

25ml der aufgefüllten Lösung werden in 20ml 4%ige wässrige Natriumsulfitlösung gegeben. Mit 50ml Äthanol werden die beiden Phasen homogenisiert. Nach 1-2 Minuten wird überschüssiges Sulfit durch Zugabe von 25ml Formalin gebunden, mit 3-5ml Eisessig angesäuert und mit 0,1n Jodlösung titriert.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n Jodverbrauch für 25ml	250ml Lösung
1	25,0	3,647	36,47
2	25,0	3,65	36,50

Die Menge des nicht umgesetzten Schwefels ergibt sich aus der Differenz von Jodverbrauch für homogenen Abbau zum Jodverbrauch für heterogenen Abbau.

ml 0,1n Jod homogen	ml 0,1n Jod heterogen	ml 0,1n Jod für nicht umgesetzten S
36,47	3,80	32,67
36,50	3,85	32,65

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 3,2066mg Schwefel.

32,67 bzw. 32,65ml 0,1n Jodlösung entsprechen 104,84 bzw. 104,68mg Schwefel.

Nicht umgesetzter Schwefel gefunden: 104,84mg und 104,68mg.

Nicht umgesetzter Schwefel berechnet: 105,0mg.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen sind bei der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Phenylmagnesiumbromid keine Arylhydrogenpolysulfane gebildet worden. Entsprechend der eingesetzten Grignardmenge wurden $\frac{1}{8}$ des eingesetzten Schwefels unter Bildung von Thiophenol (82,13%) und Diphenylsulfid (16,57%) umgesetzt. $\frac{7}{8}$ des Schwefels blieben unverändert zurück.

Versuch 52

Zweck: Umsetzung von elementarem Schwefel mit Phenylmagnesiumbromid im Molverhältnis 8:1 bei tiefer Temperatur und mit starker Verdünnung der Grignardlösung.

Durchführung: In einem 500ml Meßkolben werden 96,3mg Schwefel in 150ml abs. Äther gelöst und auf -15°C abgekühlt. Nun läßt man unter Rühren 2ml (= 68mg) Phenylmagnesiumbromidlösung zusammen mit 100ml abs. Äther zutropfen. Anschließend wird mit abs. Äther aufgefüllt. Die Lösung war vollkommen klar. Die Durchführung der Analyse erfolgt wie in Versuch 50.

1a) Bestimmung von Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel und Thiophenol und H_2S aus evtl. vorhandener Schwefelkette

50ml der aufgefüllten Lösung werden mit 10ml H_2O zersetzt und 0,2g CdCO_3 zugefügt. Es bildet sich kein CdS.

1ml 0,05n Jodlösung entspricht 1,6033mg Schwefel.

Probe	ml Lösung	ml 0,05n Jodverbrauch für 50ml	500ml Lösung	mg S als ϕ SH
1	50,0	0,63	6,30	10,10
2	50,0	0,625	6,25	10,02

1b) Diphenylsulfidbestimmung

Probe	ml Lösung	ml 0,05n KBrO_3 - KBr -Verbrauch für 50ml	500ml Lösung
1	50,0	1,51	15,10
2	50,0	1,502	15,02

$$\text{mg S(Diphenylsulfid)} = (\text{ml KBrO}_3\text{-KBr} - 2(\text{ml J}_2)) \cdot F.$$

$$F = 0,80165 \text{ mg S.}$$

(a) ml KBrO ₃ -KBr	(b) 2(ml J ₂)	(a-b)	(a-b)F mg S im $\frac{1}{2}$ S
15,10	12,6	2,50	2,004
15,02	12,5	2,52	2,02

2) Heterogener Sulfitabbau. Dabei wird bestimmt: Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel und Thiophenol und Schwefel aus evtl. vorhandener Schwefelkette.

Probe	ml Lösung	ml 0,05n Jodverbrauch für 50ml	500ml Lösung
1	50,0	0,63	6,30
2	50,0	0,62	6,20

3) Homogener Sulfitabbau. Dabei wird bestimmt: Thiophenol aus völlig abgebautem Schwefel, dann Thiophenol und Schwefel aus evtl. gebildeter Schwefelkette und schließlich nicht umgesetzter Schwefel.

Probe	ml Lösung	ml 0,1n Jodverbrauch für 50ml	500ml Lösung
1	50,0	2,915	29,15
2	50,0	2,913	29,13

Die Menge des nicht umgesetzten Schwefels ergibt sich aus der Differenz von Jodverbrauch für homogenen Abbau zum Jodverbrauch für heterogenen Abbau.

ml 0,1n Jod homogen	ml 0,1n Jod heterogen	ml 0,1n Jod für nicht umgesetzten S
29,15	3,15	26,00
29,13	3,10	26,03

1ml 0,1n Jodlösung entspricht 3,2066mg Schwefel.

26,0 bzw. 26,03ml 0,1n Jodlösung entsprechen 83,2 bzw. 83,29mg S.

Nicht umgesetzter Schwefel gefunden: 83,2mg und 83,29mg.

Nicht umgesetzter Schwefel berechnet: 84,25mg.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen sind bei der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Phenylmagnesiumbromid keine Phenylhydrogenpolysulfane gebildet worden. Entsprechend der eingesetzten Grignardmenge haben 1/8 des eingesetzten Schwefels reagiert. 7/8 des Schwefels blieben unverändert zurück.

D. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchungen der Reaktionen von Schwefelketten mit nucleophilen Agenzien.

Als erstes wurde geprüft, ob der nucleophile Charakter des Phosphitions ausreicht, um elementaren Schwefel abzubauen. Dabei zeigte sich, daß weder in wässriger, noch in organisch-wässriger, noch in homogener organisch-wässriger Lösung eine Reaktion eintrat. Auch Sulfane und Polythionate reagierten nicht mit Phosphit. Der Grund für das Nichteintreten einer Reaktion zwischen Schwefelketten und Phosphit liegt im Aufbau des Phosphitions begründet. In wässriger Lösung sind Anionen mit freien Elektronenpaaren am Phosphor äußerst unbeständig, da Phosphor in diesen Verbindungen ein großes Bestreben zeigt, Protonen des Wassers an die freien Elektronenpaare anzulagern. Das Phosphition trägt in wässriger Lösung kein freies Elektronenpaar mehr. Das bedeutet, daß es jeden nucleophilen Charakter verloren hat.

Im Rahmen dieser Untersuchungen ist es erstmals gelungen, das sekundäre Natriumsalz der Monothiohosphorsäure aus dem tertiären Salz durch Einwirkung der entsprechenden Menge Salzsäure in kristalliner Form zu erhalten und seine Zusammensetzung zu bestimmen. Als Summenformel wurde ermittelt: $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

Die Arbeit beschreibt weiter die Einwirkung von Natriumarsenit auf Schwefelketten.

Eine große Reihe von Versuchen ergab, daß der nucleophile Charakter des Arsenitions ausreicht, um selbst die S_8 -Molekel aufzubrechen. Als Reaktionsprodukt entsteht Trinatriummonothioarsenat. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



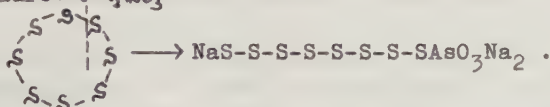
Besonders ideale Reaktionsbedingungen liegen in homogener organisch-wässriger Lösung vor. Hier tritt bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden in Gegenwart eines Arsenitüberschusses ein vollständiger Abbau des Schwefels zu Monothioarsenat ein. Auf diesen Ergebnissen konnte eine einfache präparative Methode zur Darstellung von

Monothioarsenat aufgebaut werden.

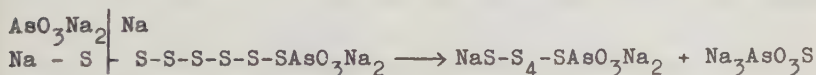
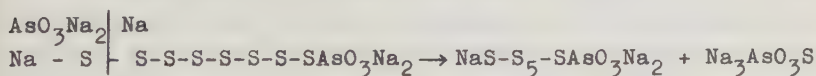
In organisch-wässriger und in wässriger Lösung war bei Raumtemperatur keine Reaktion zu erkennen. Erst beim Erwärmen reagierte Schwefel mit Arsenit. Das ist aber nicht eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man zunächst annehmen könnte, sondern kommt einfach daher, daß elementarer Schwefel viel zu hydrophob ist, um mit einer wässrigen Arsenitlösung bei Raumtemperatur zu reagieren.

Auf Grund des Verlaufs der beschriebenen Reaktion und der Erfahrungen aus den Abbaureaktionen mit Sulfit und Cyanid ergibt sich für ihren Ablauf folgendes Bild:

Zunächst wird der S_8 -Ring durch Natriumarsenit aufgespalten zu einer Kette mit 8 Schwefelatomen, an deren freien ungesättigten Enden sich das nucleophile Agens in Form von Na^+ und $Na_2AsO_3^-$ anlagert unter Bildung einer Oktasulfanmonoarsensäure + Na_2AsO_3



Mit weiterem Arsenit verläuft die Reaktion nach



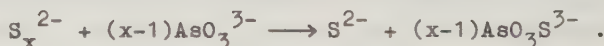
über die Stufen einer Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan-, Disulfan- zur Monosulfanmonoarsensäure bzw. dem Natriumsalz dieser Säure.

Für die Gesamtreaktion ergibt sich danach die aufgefundene Bruttogleichung:



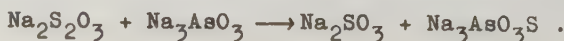
Der Ablauf der Reaktion nach diesem Mechanismus konnte durch den Nachweis der intermediär auftretenden Sulfanmonoarsensäuren sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Die Abbaureaktionen mit Arsenit wurden auch auf die Sulfane übertragen. Es konnte gezeigt werden, daß Sulfane ähnlichen stufenweisen Verseifungsvorgänge zugänglich sind wie elementarer Schwefel. Auf Grund des Verlaufs der Reaktion und der erhaltenen Resultate ergibt sich folgende allgemeine Gleichung:



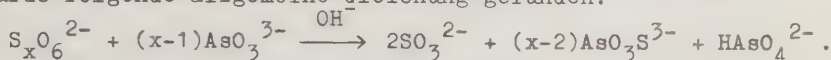
Die Reaktion konnte quantitativ aufgeklärt und die Reaktionsprodukte eindeutig nachgewiesen werden. Es wurde festgestellt, daß aus 1 Mol Sulfan bei der Einwirkung von Natriumarsenit immer 1 Mol Sulfid und von der Kettenlänge des Sulfans abhängige Mengen Monothioarsenat gebildet werden. Das Verhältnis von Sulfid zu Monothioarsenat erlaubt einen Rückschluß auf die Kettenlänge des Sulfans. Die Menge des gebildeten Sulfids ergibt direkt die Gesamtmenge des vorliegenden Sulfans. Die neu aufgefundene Reaktion der Sulfane mit Arsenit fügt sich gut in das Schema des stufenweisen Abbaus ein. Sie zeigt eine neue Bildungsmöglichkeit für Monothioarsenat und kann, da sie schnell und quantitativ nach obiger Gleichung verläuft, zur quantitativen Analyse der Sulfane verwendet werden.

Als nächstes wurde die Einwirkung von Natriumarsenit auf Thiosulfate untersucht. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß die beiden Stoffe, wenn sie in konzentrierten Lösungen zusammengegeben werden, bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Die Reaktion konnte quantitativ aufgeklärt werden. Sie verläuft nach folgender Gleichung:



Bei weniger konzentrierten Lösungen der Ausgangsprodukte genügt bereits kurzes Erwärmen, damit die Reaktion abläuft. Diese Reaktion verläuft quantitativ, gleichgültig, in welchen Mengen die Ausgangsprodukte eingesetzt werden. Bei nicht stöchiometrischen Ansätzen bleibt der über die nach obiger Gleichung erforderlichen Mengen hinaus vorhandene Reaktionspartner unverändert neben den Reaktionsprodukten zurück.

Polythionate reagieren ebenfalls mit Arsenit. Auch diese Reaktion konnte quantitativ aufgeklärt werden. Für den Abbau wurde folgende allgemeine Gleichung gefunden:



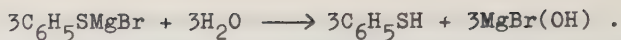
D.h., aus 1 Mol Polythionat entstehen bei der Reaktion mit Arsenit neben 2 Mol Sulfit und 1 Mol Arsenat von der Kettenlänge des Polythionats abhängige Mengen Monothioarsenat. Für Trithionat wurden 1 Mol, für Tetrathionat 2 Mol, für Pentathionat 3 Mol und für Hexathionat 4 Mol Monothioarsenat gefunden. Die Reaktion der Polythionate mit Arsenit ist eine weitere Stütze der Hypothese des nucleophilen Abbaus von Schwefelketten.

Die Untersuchungen, ob Schwefelketten einen Antimonitabbau eingehen, scheiterten daran, daß Antimontrioxyd nur mit einem sehr großen Überschuß Alkalihydroxyd in Lösung gebracht werden kann. Man hat in der Lösung neben Antimonit zusätzlich einen großen Überschuß an Hydroxylionen, die sich an der Reaktion beteiligen, sodaß es nicht möglich ist zu unterscheiden, wodurch der Abbau bewirkt wird.

Als nächstes wurde geprüft, ob der nucleophile Charakter des Chlorations ausreicht, um Schwefelketten anzugreifen. Hier zeigten eine Reihe von Versuchen, daß weder bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen elementarer Schwefel, Sulfane und Polythionate mit Chlorat reagierten.

Zum Schluß wurde die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid und Phenyllithium auf Diphenyltetrasulfid untersucht. Die Reaktion konnte quantitativ aufgeklärt werden. Es wurde folgende Reaktionsgleichung gefunden:





Aus 1 Mol Diphenyltetrasulfid entstehen 1 Mol Diphenylsulfid und 3 Mol Thiophenol. Diese erstmals untersuchte Reaktion ist eine weitere Stütze der Hypothese des nucleophilen Abbaus von Schwefelketten. Sie beweist gleichzeitig den kettenförmigen Aufbau des Diphenyltetrasulfids.

Es wurde ein Analysenverfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht Thiophenol und Diphenylsulfid quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

Für die Reaktion von elementarem Schwefel mit Grignardverbindungen wird eine Deutung des Reaktionsablaufes gegeben.

E. Literaturverzeichnis

- 1) M.SCHMIDT, G.TALSKY, Chem.Ber. 90, 1673 (1957).
- 2) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 175 (1957).
- 3) O.FOSS, Kgl.norske Videnk.Selsk. Skr. 1945, No.2, Trondheim (1947); Acta Chem.Scand. 4, 404 (1950).
- 4) A.FAVA, Gazz.chim.ital. 83, 87 (1953); J.Am.Chem.Soc. 78, 5203 (1956).
- 5) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 193 (1957).
- 6) A.KURTENACKER, Z.anorg.allg.Chem. 134, 265 (1924).
- 7) M.SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 158 (1957).
- 8) O.FOSS, Norske Videnk.Selsk.Forh. 19, No.20 (1946) 72.
- 9) F.FEHER, Ang.Chem. 59, 33 (1947).
- 10) F.FEHER und M.BAUDLER, Z.Elektroch. 47, 844 (1941).
- 11) M.SCHMIDT und R.R.WÄGERLE, Ang.Chem. 70, 594 (1958).
- 12) R.R.WÄGERLE, Diplomarbeit Universität München 1959.
- 13) R.F.WEINLAND, A.GUTMANN, Z.anorg.allg.Chem. 17, 409 (1898).
- 14) B.E.WARREN, I.T.BURWELL, J.chem.Phys. 3, 6 (1935).
- 15) M.A.WURTZ, Ann.chim.Phys. (3) 20, 473 (1847).
- 16) C.KUBIERSCHKY, J.prakt.Chem. (2) 31, 97 (1885).
- 17) E.ZINTL, A.BERTRAM, Z.anorg.allg.Chem. 245, 16 (1940).
- 18) R.KLEMENT, Z.anorg.allg.Chem. 253, 237 (1947).
- 19) A.SCHÖNBERG, M.Z.BARAKAT, J.Chem.Soc. 892 (1949).
- 20) P.D.BARTLETT, G.MEGUERIAN, J.Am.Chem.Soc. 78, 3710 (1956).
- 21) F.FEHER, G.MORGENSTERN, Z.anorg.Chem. 232, 169 (1937).
- 22) P.PASCAL, Compt.rend. 174, 1698 (1922).
- 23) M.BOUQUET, M.CLOEZ, Ann.chim.Phys. 13, 44 (1845).
- 24) LeROY W.McCAY, Am.Chem.J. 10, 459 (1888); Z.analyt.Chem. 27, 632 (1888).
- 25) L.F.NILSON, J.prakt.Chem. 14, 1 (1876).
- 26) K.PREIS, Lieb.Ann. 257, 178 (1890).
- 27) LeROY W.McCAY, Chem.Nat. 78, 209 (1898).
- 28) R.F.WEINLAND, O.RUMPF, Chem.Ber. 29, 1011 (1896); Z.anorg.Chem. 14, 47 (1897).
- 29) R.F.WEINLAND, O.RUMPF, Z.anorg.Chem. 14, 45 (1897).
- 30) R.F.WEINLAND, A.GUTMANN, Z.anorg.allg.Chem. 17, 412 (1898).
- 31) Th.SALZER, Chem.Ber. 19, 1696 (1886).
- 32) F.RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien 275 (1924).
- 33) A.KURTENACKER, Z.anorg.allg.Chem. 174, 179 (1928).
- 34) A.KURTENACKER, Z.anorg.allg.Chem. 175, 367 (1928).

- 35) A.KURTENACKER, Z.anorg.allg.Chem. 185, 337 (1930).
- 36) H.BASETT, R.G.DURRANT, J.chem.Soc. 1401 (1927).
- 37) E.H.RIESENFELD, G.SYDOW, Z.anorg.allg.Chem. 175, 72 (1928).
- 38) F.FOERSTER, Gg.STÜHMER, Z.anorg.allg.Chem. 206, 1 (1932).
- 39) E.H.RIESENFELD, G.FELD, Z.anorg.allg.Chem. 119, 235 (1921).
- 40) A.KURTENACKER, W.KAUFMANN, Z.anorg.Chem. 148, 369 (1925).
- 41) O.BILLETER, B.WAVRE, Helv.chim.acta 1, 172 (1918).
- 42) F.RASCHIG, Z.angew.Chem. 33, 260 (1920).
- 43) A.GUTMANN, Chem.Ber. 38, 1728 (1905).
- 44) I.PENS, Rev.générale Sci.pures appl. 48, 300 (1938).
- 45) H.BRINTZINGER, I.WALLACH, Z. angew.Chem. 47, 63 (1934).
- 46) H.BRINTZINGER, Z.anorg.allg.Chem. 256, 98 (1948).
- 47) I.AMIÉL, Bl.Soc.chim. (5) 1, 465 (1934).
- 48) F.FEHER, W.LAUE, Z.f.Natf. 8, 687 (1953).
- 49) H.GERDING, R.WESTRICK, Rec.Trav.chim.Pays-Bas
61, 412, 842 (1942).
- 50) D.P.STEVENSON, I.Y.BEACH, J.Am.chem.Soc. 60, 2872 (1938).
- 51) I.DONOHUE, V.SCHOMAKER, J.chem.Phys. 16, 192 (1948).
- 52) A.BARONI, Atti.Accad Lincei 14, 28 (1931).
- 53) S.BEZZI, Gazz.chim.Ital. 65, 104 (1935).
- 54) G.R.LEVI, A.BARONI, Atti Accad Lincei (6) 9, 772 (1929).
- 55) H.P.KOCH, J.chem.Soc. 394, 401 (1949).
- 56) F.FEHER, G.KRAUSE, K.VOGELBRUCH, Chem.Ber. 90, 1570 (1957).
- 57) F.FEHER, W.LAUE, G.WINKHAUS, Z.anorg.allg.Chem.
290, 52 (1957).
- 58) H.WUYTS, Bl.Soc.chim. 35, 166 (1906).
- 59) A.SCHÖNBERG, A.STEPHENSON, H.KALTSCHMIDT, E.PETERSEN,
H.SCHULTEN, Chem.Ber. 66, 237 (1933).
- 60) H.LECHER, Chem.Ber. 58, 422 (1925).
- 61) B.JASELSKIS, Analyt.Chem. 31, 928 (1959).
- 62) P.KLASON, T.CARLSON, Chem.Ber. 39, 738 (1906).
- 63) I.W.KIMBALL, R.L.KRAMER, E.E.REID, J.Am.chem.Soc.
43, 1199 (1921).
- 64) C.D.HURD, L.L.GERSHBEIN, J.Am.chem.Soc. 69, 2328 (1947).
- 65) S.SEGGIA, R.L.EDSBERG, Analyt.Chem. 20, 938 (1948).
- 66) H.WUYTS, G.COSYNS, Bl.soc.chim. (3) 29, 689 (1903).
- 67) H.WUYTS, G.COSYNS, Bl.soc.chim. (3) 35, 166 (1906).
- 68) H.WUYTS, Bl.soc.chim. (4) 5, 405 (1909).
- 69) F.TABOURY, Bl.soc.chim. (3) 29, 761 (1903).
- 70) F.TABOURY, Compt.rend. 138, 982 (1904).

- 71) F.TABOURY, Bl.soc.chim. (3) 31, 648 (1904).
- 72) F.TABOURY, Ann.chim. (8) 15, 5 (1908).
- 73) H.RHEINOLDT, F.MOTT, E.MOTZKUS, J.prakt.Chem.
134, 257 (1932).
- 74) A.MAILHE, M.MURAT, Bl.soc.chim. (4) 7, 288 (1910).
- 75) G.F.KOELSCH, G.ULLYOT, J.Am.chem.Soc. 55, 3883 (1933).
- 76) M.SEYHAN, Chem.Ber. 72, 594 (1939).
- 77) M.MOUSSERON, Compt.rend. 215, 201 (1942).
- 78) H.GILLMANN, L.FULLHART, J.Am.chem.Soc. 71, 1478 (1949).
- 79) O.FOSS, Acta chem.Scand. 12, 959 (1958).
- 80) F.FEHER, W.KRUSE, Chem.Ber. 91, 2528 (1958).
- 81) P.D.BARTLETT, R.E.DAVIES, J.Am.chem.Soc. 80, 2513 (1958).
- 82) M.SCHMIDT, H.HEINRICH, Angew.Chem. 70, 572 (1958).
- 83) M.SCHMIDT, H.HEINRICH, Angew.Chem. 70, 573 (1958).
- 84) H.HEINRICH, Diplomarbeit Universität München 1958.

L e b e n s l a u f

Am 11. Juni 1929 wurde ich als Sohn des Betriebsleiters Richard Wägerle und seiner Ehefrau Helene, geb. Hettenbach in Öhringen/Wttbg. geboren.

Von 1936 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Langenzenn/Mfr., hierauf die Oberschule in Fürth/Bay. (1941 bis 1948; Unterbrechung 1944 bis Kriegsende durch Wehrdienst) und in Waiblingen/Wttbg. (1948 bis 1951, wo ich im Sommer 1951 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1951/52 habe ich mich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Hochschule Stuttgart immatrikuliert, setzte im Sommersemester 1953 das Studium an der Hochschule Regensburg fort und legte im Sommersemester 1955 das Diplomvorexamen ab. Seit dem Wintersemester 1956/57 bin ich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München eingeschrieben.

Im Mai 1957 legte ich das Diplomhauptexamen ab. In der Zeit von Juni 1957 bis März 1960 führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv.Do. Dr. Max Schmidt die Diplom- und Doktorarbeit durch.

Seit 1956 bin ich verheiratet.

